COURS DE CRISTALLOGRAPHIE

LIVRE III

Première Partie

RADIOCRISTALLOGRAPHIE THÉORIQUE

PAR

R. GAY
Professeur à la faculté des Sciences
de Bordeaux



PARIS
GAUTHIER-VILLARS ET Cie ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE
55, Quai des Grands-Augustins

Livre I

CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE

253 pages, nombreuses figures - 1959

Livre II

CRISTALLOGRAPHIE PHYSICO-CHIMIQUE

232 pages, nombreuses figures - 1959

COURS DE CRISTALLOGRAPHIE

LIVRE III

Première Partie

RADIOCRISTALLOGRAPHIE THÉORIQUE

COURS DE CRISTALLOGRAPHIE

LIVRE III

Première Partie

RADIOCRISTALLOGRAPHIE THÉORIQUE

par

R. GAY

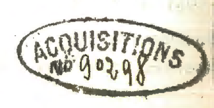
Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux





GAUTHIER-VILLARS ET Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE
55, Quai des Grands-Augustins
PARIS - VIe

1961





IMPRIMÉ EN FRANCE

INTRODUCTION

Les rayons X ont été découverts par Roentgen en 1896; mais l'on s'est demandé, jusqu'en 1912, s'il s'agissait d'un rayonnement électromagnétique, comme la lumière, ou d'un rayonnement particulaire, comme les rayons cathodiques. En 1912 les physiciens Friedrich et Knipping, de Zurich, montrèrent qu'un cristal de NaCl diffracte les rayons X de la même façon qu'un réseau diffracte la lumière. C'était ce qu'avait prévu et calculé le physicien allemand Von Laüe, l'un des tenants de la nature électromagnétique du rayonnement de Roentgen. Cette expérience capitale démontrait, en même temps, la structure tripériodique des cristaux, admise depuis Bravais, mais non prouvée jusqu'alors. En réalité c'en était même le seul résultat positif : on sait maintenant, depuis les travaux de de Broglie (1924), que les rayonnements particulaires peuvent être également diffractés par les cristaux (on utilise aujourd'hui la diffraction des rayons électroniques et celle des neutrons).

PREMIÈRE PARTIE

RADIOCRISTALLOGRAPHIE THÉORIQUE

GÉNÉRALITÉS
SUR LA PRODUCTION ET L'UTILISATION DES RAYONS X
EN RADIOCRISTALLOGRAPHIE

CHAPITRE PREMIER

NATURE DES RAYONS X ; TUBES A RAYONS X(1)

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de très faibles longueurs d'onde (entre 0,2 et 16 Ångströms) environ 5000 fois plus petites que les longueurs d'onde lumineuses (entre 4000 et 8000 Ångströms). En radiocristallographie, on utilise surtout les rayons X "mi-durs" entre 0,7 et 2 Angstroms, intermédiaires entre les rayons "mous" peu pénétrants, de longueurs d'onde supérieures, et les rayons "durs" utilisés en radioscopie médicale ou industrielle, de longueurs d'onde plus faibles.

Ces rayons mi-durs sont encore fortement absorbés par les tissus vivants et de ce fait sont dangereux pour le manipulateur (radiodermites). Les appareils actuels sont d'ailleurs suffisamment "protégés" pour que les risques soient minimes.

1 - LES TUBES A RAYONS X

Ils sont actuellement du "type Coolidge" à filament chauffant. Ils consistent essentiellement en un tube à vide poussé - ($< 10^{-6}$ mm de Hg) - renfermant un "canon" à électrons et "une anticathode", qui sert de support à la source de rayons X.

Le canon à électrons est porté à une tension élevée négative (-25 à -60 kvolts) tandis que l'anticathode est reliée à la masse .

---

(1) On consultera avec fruit, sur ces questions, les livres de :
A. GUINIER : théorie et technique de la radiocristallographie, Dunod 1956.
J.A. ROSE : article sur les rayons X dans : Techniques générales du laboratoire de physique, vol. III, éditions du CNRS 1952.

Le canon à électrons comprend un circuit chauffant (4 - 6 volts, quelques ampères), grâce auquel un petit filament de tungstène est porté à une température élevée (blanc vif). A cette température, il "évapore" un grand nombre d'électrons. Une "cupule" de concentration portée par le tube de garde entoure ce filament. Elle est portée au même potentiel négatif que le canon à électrons, ou à un potentiel négatif légèrement plus élevé (-200 à -400 volts): repoussant

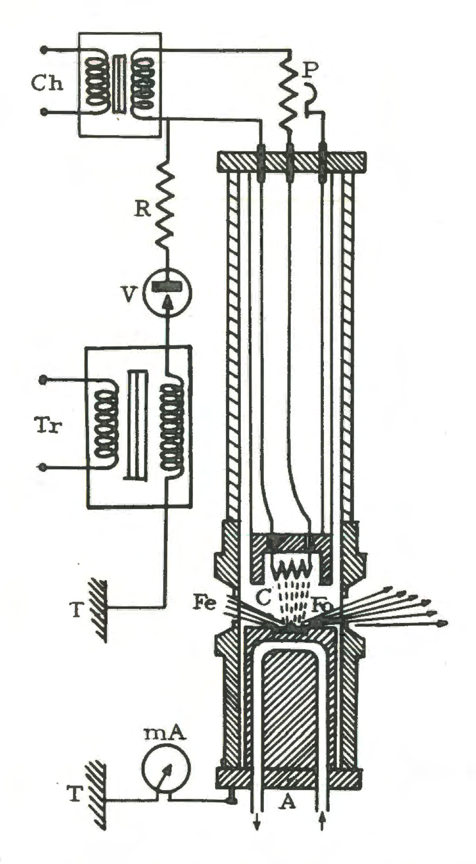


Fig. 1.- Schéma d'un tube à rayons X

A. Anticathode (reliée à la terre) refroidie par un courant d'eau.
C. Cathode : filament chauffant (potentiel négatif en kv) et sa cupule.
Ch. Transformateur auxiliaire de chauffage du filament (même potentiel).
Fe. Fenêtre transparente aux RX.
Fo. Foyer recevant les électrons ≡ et émettant les Rayons X ≡ .
mA. Milliampèremètre mesurant le courant dans le tube.
P. Potentiomètre réglant la tension de la cupule.
R. Résistance (300 000 ohms) de protection du tube.
V. Valve ne laissant passer vers la cathode que l'alternance négative.
T. Mise à la terre (potentiel O).
Tr. Transformateur principal.

les électrons, elle les oblige à se concentrer en un faisceau. L'anticathode est une masse creuse en cuivre "dégazé" (recuit sous vide), parcourue par une circulation d'eau qui assure un refroidissement intense. Elle porte une pastille métallique (chrome, fer, cuivre ou molybdène) dont la nature dépend de la radiation X que l'on veut obtenir. L'anticathode est reliée à la terre (potentiel nul).

Les électrons, dégagés par le filament, suivent les lignes de force du champ électrique créé entre le canon à électrons (et la cupule de concentration) et l'anticathode. La forme des pièces et le voltage de la cupule sont calculés de façon à former un faisceau convergent sur la pastille fixée à l'anticathode, en un point ou plutôt une petite région appelée foyer. Les meilleurs tubes sont ceux dont le foyer est petit, bien délimité et homogène.

Les électrons arrivent sur l'anticathode avec une vitesse considérable (de l'ordre de 10 000 km/s) et l'énergie cinétique absorbée par l'anticathode est très élevée; sans refroidissement, elle fondrait rapidement. En effet 99,5 % de l'énergie apportée par les électrons est transformée (et perdue) en chaleur. 0,5 % seulement est transformée en énergie de rayonnement. Ce rayonnement est d'ailleurs émis dans toutes les directions (2π radians sphériques). On n'utilise qu'une partie de radiations qui sortent du tube par une petite fenêtre (quelques degrés d'ouverture), transparente aux rayons X et étanche à l'air (feuille d'aluminium de 0,02 mm, plaque de Beryllium).

2 - SPECTRES D'ÉMISSION

Les rayons X émis par l'anticathode ont été étudiés spectrographiquement. Ce rayonnement est formé d'un certain nombre de raies intenses qui se superposent à un fond continu. (fig.2).

Les raies ont des longueurs d'onde bien déterminées. Celles-ci ne dépendent que de l'élément métallique qui constitue la pastille émettrice fixée sur l'anticathode. Par exemple le groupe des raies K correspond aux longueurs d'onde suivantes :

anticathodes

		λK_β	λK_{α_1}	λK_{α_2}
de Chrome	(Z = 24)	= 2,085Å	= 2,294Å	= 2,290Å
de Fer	(Z = 26)	1,737	1,940	1,936
de Cuivre	(Z = 29)	1,392	1,544	1,540
de Molybdène	(Z = 42)	0,632	0,714	0,709

A ce groupe de raies K, font suite les groupes des raies L, M, etc... plus complexes. On sait que ces raies ont permis de déterminer les niveaux d'énergie des électrons proches du noyau et de préciser la constitution électronique des éléments : leur étude est à la base de l'atomistique moderne.

Chacun des éléments étant caractérisé par un spectre de raies caractéristiques, elles permettent de reconnaître spectrographiquement et d'analyser toute substance déposée sur l'anticathode d'un tube à rayons X : c'est la spectrographie par rayons X, dont les applications sont multiples.

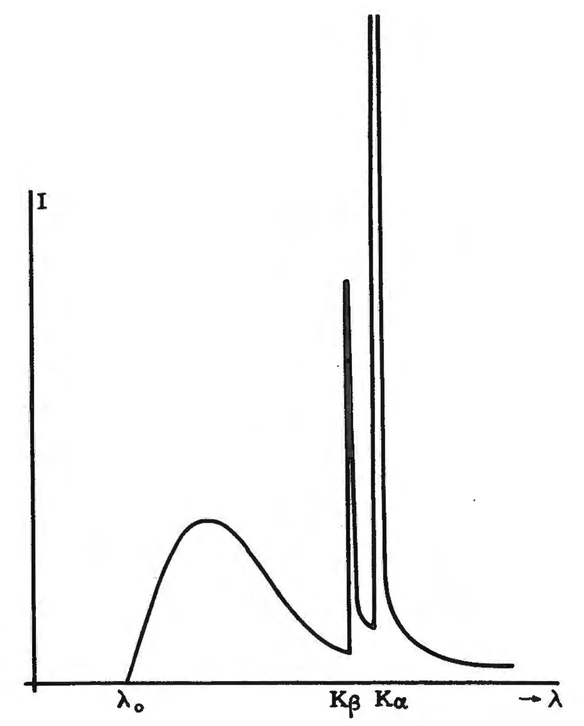


Fig. 2.- Spectre d'émission d'une anticathode
λ_0 début du "fond continu"
Les deux seules raies représentées sont K_β K_α.

Le "fond continu" beaucoup moins intense que les raies, dépend davantage du voltage que de l'élément qui constitue la source des rayons X.

Le spectre continu débute à une longueur d'onde minimum

(1) $$\lambda_m \text{ (Å)} = \frac{12394}{V \text{ (volts)}}$$

Dans les conditions normales d'utilisation du tube à rayons X, le fond continu doit être éliminé ou atténué. Dans quelques techniques, on utilise cependant le rayonnement continu (technique de Laue, employée par Friedrich et Knipping dans l'expérience "historique" de 1912).

3 - MONOCHROMATEURS, FILTRES, COLLIMATEURS

On utilise généralement des rayons X "monochromatiques" de longueur d'onde bien déterminée. On obtient une radiation rigoureusement monochromatique à l'aide de monochromateurs à cristal.

Un monochromateur à cristal est constitué essentiellement par une plaque monocristalline (de quartz en général), munie d'un réglage précis qui permet de fixer, à quelques secondes près, l'orientation du cristal par rapport au faisceau de rayons X.

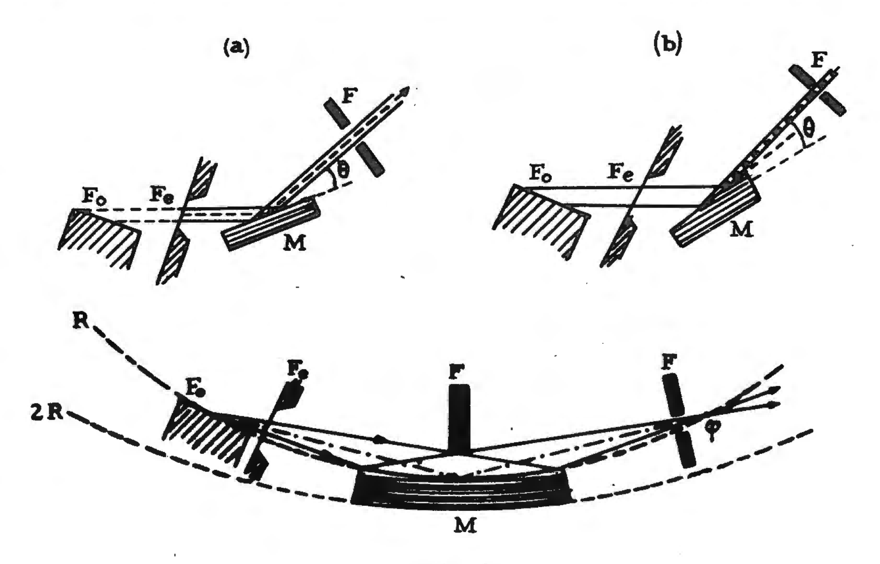


Fig. 3

3a) Monochromateur plan à faisceau émergent relativement large.
3b) Monochromateur plan taillé pour obtenir un faisceau émergent étroit.
3c) Monochromateur à cristal courbé.
La courbure élastique du cristal (et des plans réflecteurs) est 2 R.
La face supérieure du cristal est taillée selon la courbure R.

M Cristal courbé les plans réticulaires sont schématiquement représentés.
Fo Foyer émetteur de rayons X. (sur l'anticathode).
Fe Fenêtre du tube.
F Fentes antidiffusion.

Nous verrons en effet qu'un cristal agit comme si ses plans réticulaires réfléchissaient les rayons X lorsque la condition de Bragg est réalisée :

(2) $$2\, d_{pqr} \sin\theta = K\lambda$$

d_{pqr} représente la distance réticulaire des plans (pqr) considérés.

θ l'angle d'incidence du faisceau sur le plan (pqr).

K un nombre entier (ordre de la réflexion) : K = 1, 2, etc...

λ la longueur d'onde.

Ayant choisi les plans (pqr) qui "réfléchissent" le mieux les rayons X, d_{pqr} est fixé; il s'agit de régler θ de façon que les rayons X réfléchis soient de la longueur d'onde désirée : ordinairement celle de la raie K_{α_1} du spectre de l'anticathode, qui est de beaucoup la raie la plus intense.

En faisant tourner lentement le monocristal (en faisant varier θ d'une façon continue), on "réfléchira" successivement toutes les radiations émises par l'anticathode. C'est le principe de la spectrographie des rayons X. (page 6).

Des fenêtres placées sur le faisceau incident et sur le faisceau réfléchi, permettent d'éliminer les diffusions parasites et de délimiter le faisceau d'utilisation.

Divers dispositifs de taille ou de courbure du cristal permettent de concentrer ou de localiser le faisceau réfléchi monochromatique. En effet l'intensité réfléchie est relativement faible par rapport à l'intensité incidente; il est nécessaire de concentrer les rayons (fig. 3b) ou de les faire converger pour avoir une intensité réfléchie suffisante (fig. 3c).

a) Filtres absorbants

Les filtres ne permettent d'obtenir que des faisceaux approximativement monochromatiques, mais ils sont simples, peu encombrants et ne nécessitent aucun réglage; de plus l'intensité transmise est d'environ 40 %. Ceci les fait préférer aux monochromateurs, que l'on n'utilise que pour les recherches où ils sont indispensables.

Un filtre est composé d'une feuille mince d'un métal convenablement choisi.

Les propriétés de ces filtres sont basées sur les caractéristiques de l'absorption des rayons X par la matière. (fig.4).

Le coefficient μ d'absorption d'un élément croît avec la longueur d'onde (comme λ^3), mais le spectre d'absorption présente des discontinuités subites au niveau des longueurs d'onde qui sont celles des raies d'émission de cet élément. Or l'absorption d'une lame plan-parallèle est caractérisée par le rapport $\frac{I \text{ transmis}}{I \text{ incident}} = \exp(-\mu \rho x)$ où ρ est la densité et x l'épaisseur traversée. On peut donc toujours choisir un filtre très absorbant pour la raie Kβ des radiations employées et pour la zone du maximum d'intensité du rayonnement continu, mais relativement transparent pour les raies Kα et le fond continu aux alentours de

Kα. Le filtre sera en général constitué par l'élément qui précède celui qui constitue la source ("pastille" sur l'anticathode). Son épaisseur est calculée de façon qu'il absorbe suffisamment la raie Kβ, sans pour cela que son rendement soit trop mauvais.

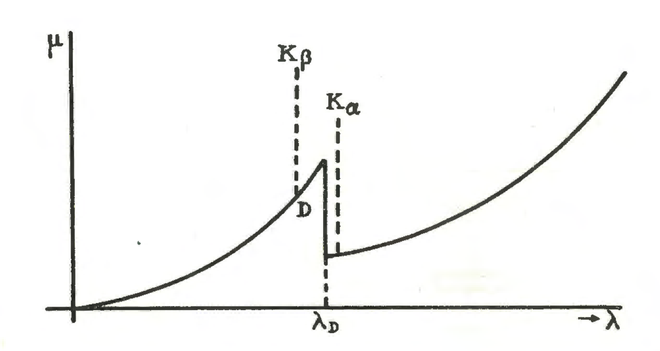


Fig. 4.- Discontinuité dans le spectre d'absorption d'un élément

μ Coefficient spécifique d'absorption.
D Discontinuité.
Si λ_d est placée entre les longueurs d'onde des raies K_α et K_β de l'élément utilisé comme anticathode, le filtre sera opaque pour la radiation K_β et transparent pour la radiation K_α.

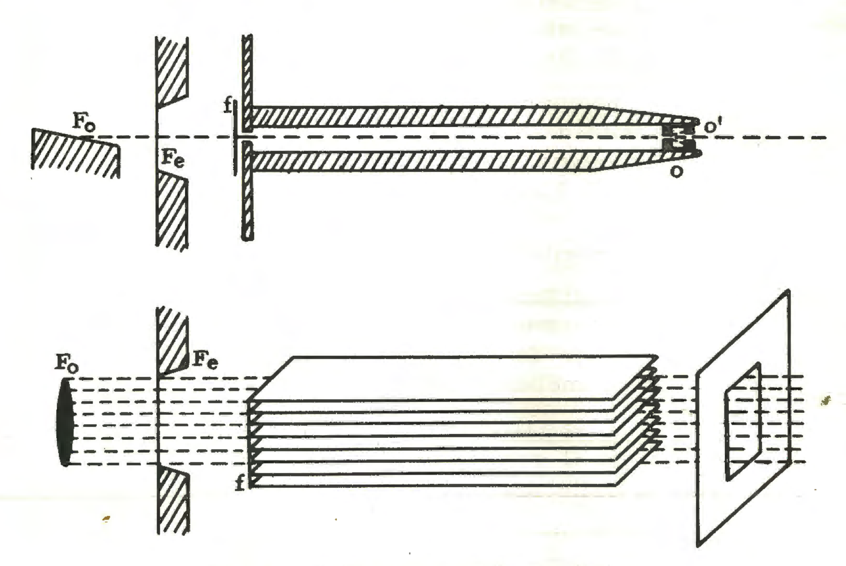


Fig. 5.- Collimateur et fentes Soller

Fo. Foyer sur l'anticathode.
Fe. Fenêtre.
f Filtre.
0' Dispositif arrêtant les anneaux de diffraction dus aux bords du trou 0.

b) Collimateurs - Grilles "Soller"

Un faisceau filtré doit être délimité géométriquement. On utilise pour cela soit des collimateurs soit des grilles anti-diffusantes. Les collimateurs sont formés de deux pastilles en plomb portées à l'extrémité d'un tube de 5 à 8 cm. Ces pastilles sont percées d'un trou circulaire de 0,2 à 0,5 mm de diamètre. Le trou d'entrée n'est quelquefois pas utile et l'on peut s'en passer si le foyer de la source est suffisamment petit (0,5 × 0,5 mm). Le trou de sortie est évasé en cône aigu de façon à ce que les plombs du collimateur ne puissent donner d'anneaux de diffraction (anneaux de Debye Scherrer), ou protégé par un diaphragme assez petit pour couper ces anneaux de diffraction.

Les grilles sont utilisées lorsqu'on emploie des tubes à foyer large, elles permettent d'éliminer les rayons par trop divergents.

4 - DÉTECTION DES RAYONS X ET MESURE DES INTENSITÉS

On détecte les rayons X par écrans fluorescents, plaque photographique, compteur de Geiger-Muller (G. M.), compteur à scintillations ou chambre d'ionisation.

Les écrans fluorescents sont ordinairement faits de papier enduit de sulfure de zinc activé par du Cadmium : placés sur le trajet des rayons X, ils fluorescent en vert.

Les plaques photographiques sont impressionnées par les rayons X. La densité de noircissement est presque rigoureusement proportionnelle au temps d'exposition : la loi de Schwartzschild ne s'applique donc pas, alors qu'il faut en tenir compte pour les radiations lumineuses. Il est donc relativement facile de "doser" des rayons-X par densitométrie.

Le compteur G. M. est d'un emploi plus facile que la chambre d'ionisation : son réglage est moins délicat et l'appareil est robuste. Le gaz de remplissage du G. M. destiné à mesurer les rayons X est généralement un mélange contenant de l'Argon.

Le compteur à scintillations : est d'un emploi nouveau. En radiocristallographie il semble qu'on puisse en attendre une précision supérieure à celle des G. M.

Tous ces moyens de détection permettent de mesurer l'énergie des rayons X, ou comme on dit encore, de compter les photons-X, émis dans une direction donnée. De même qu'en optique physique, il ne nous est pas possible de mesurer directement l'amplitude des vibrations X. Cette remarque est importante comme nous le verrons par la suite.

CHAPITRE II

ACTION DE LA MATIÈRE SUR LES RAYONS X

1 - RÉFRACTION

Les rayons X traversent la matière sans être pratiquement déviés : l'indice de réfraction est égal à 1 (de l'ordre de 0,9999). Sauf dans les travaux de grande précision, on ne tient pas compte de la réfraction.

2 - ABSORPTION

La part de l'énergie de radiation qui est absorbée thermiquement est ici nulle (elle n'est appréciable que pour les radiations infra-rouges). Au contraire une partie importante de l'énergie incidente est diffusée, et ne se retrouve plus à la sortie, sur le trajet du faisceau direct. La diffusion sous ses différentes formes est responsable de l'absorption.

3 - DIFFUSION

Dans la matière, ce sont les électrons qui sont les agents de diffusion des rayons X. Les noyaux atomiques (qui sont 2.10^3 à 5.10^5 fois plus pesants que les électrons) ont une inertie beaucoup trop grande pour entrer en résonance dans le champ électrique de haute fréquence constitué par les radiations X. On considèrera plusieurs mécanismes de diffusion :

a) Diffusion cohérente (sans changement de longueur d'onde)

Considérons un électron isolément dans l'atome[2] : soumis au champ électrique de fréquence ν (de l'ordre de 10^{18} par s) des rayons X, il vibrera harmoniquement et deviendra source d'ondes X diffusées, de même fréquence que les ondes incidentes. Tous les électrons des atomes étant soumis au même champ électrique, toutes les ondelettes qu'ils émettent ont la même fréquence et sont capables d'interférer entre elles : on dit qu'elles sont cohérentes. L'énergie diffusée par un électron peut être calculée. Elle est donnée par la formule de Thompson :

$$\frac{I_e}{I_0} = \frac{e^4}{m^2C^4}\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right)\cdot\frac{1}{r^2} \quad (3)$$

(voir p. 120)

dans laquelle C = vitesse de la lumière
e = charge de l'électron
m = masse de l'électron
2θ = angle de diffusion
r = distance de l'observateur à l'électron diffuseur.

le coefficient $\frac{e^4}{m^2C^4} \simeq 8\ 10^{-26}$

On peut évaluer la part d'énergie diffusée sans changement de fréquence : un mm^3 d'eau diffuse environ $\frac{1}{10^5}$ de l'intensité reçue.

C'est la diffusion cohérente seule qui nous intéresse dans l'étude qui va suivre. Les autres types de diffusion, incohérente (incapable d'interférer) sont, pour le radiocristallographe, des phénomènes parasites impossibles à éviter, mais dont il doit tenir compte.

b) Diffusion incohérente de fluorescence

Une composante de la vibration de l'électron dans le champ de haute fréquence des rayons X aura pour fréquence la fréquence propre de l'électron dans l'atome. Cette composante est faible en général, sauf si la radiation incidente a une fréquence légèrement supérieure à la fréquence propre de l'électron. Supposons qu'il s'agisse d'un électron K : si cet électron K entre en résonance, il sera chassé du niveau K de l'atome et un électron d'une couche L viendra après un temps de relaxation non négligeable prendre sa

(2) Cela nous est interdit par le principe d'indétermination de Heisenberg. Nous devrions parler d'un élément de volume, caractérisé par une probabilité de présence ou densité électronique ρ.

place. Ce changement de niveau énergétique $(E_L - E_K)$ se traduit par l'émission d'un photon $h\nu_{K\alpha} = E_L - E_K$, c'est-à-dire d'une radiation de longueur d'onde égale à celle de la raie $K\alpha$ de l'atome: il y aura fluorescence[3]. La diffusion de fluorescence est incohérente parce qu'elle se "déclenche" avec un temps variable de relaxation, après l'activation de l'électron.

Pour éviter une fluorescence trop importante, il convient donc d'irradier la matière avec des rayons $K\alpha$ émis par un élément (en pastille sur l'anticathode) qui ne suit pas de trop près, dans la classification des atomes, l'élément dont est constituée la matière. Par exemple si la matière à étudier contient du fer, du cobalt ou du nickel, on ne doit pas l'irradier avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre. En effet la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre (1,540 Å) est légèrement inférieure à celle du nickel (1.66 Å), du cobalt (1.79 Å) et du fer (1.94 Å) : il y aura donc résonance, donc fluorescence. On adoptera dans ces cas, une anticathode du chrome. Dans ce cas l'énergie $h\nu$ du photon incident n'est pas suffisante pour "décrocher" les électrons K du fer : la fluorescence sera négligeable.

On pourra aussi bien adopter une anticathode de molybdène. La fréquence $K\alpha$ (0,707 Å) du molybdène est plus élevée que celle du fer, mais trop éloignée pour qu'il y ait une résonance sensible.

L'apparition brusque de la fluorescence, dès que la fréquence dépasse celle de l'émission X de l'atome considéré, est responsable des discontinuités observées sur la courbe d'absorption (voir fig. 4).

c) Diffusion incohérente de Compton

Pour un électron qui reçoit un photon X $(h\nu)$, existe une certaine probabilité pour qu'il lui soit communiqué une énergie cinétique $\frac{1}{2}mv^2$. La différence d'énergie se retrouve dans l'émission par l'électron d'un photon $h\nu'$ tel que :

$$h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + h\nu' \quad (4)$$

Le photon diffusé a donc une fréquence ν' plus faible que le photon incident, donc une longueur d'onde plus grande : il y a changement de longueur d'onde et diffusion incohérente. La longueur d'onde réémise dépend de l'angle 2θ de diffusion : $d\lambda = 0{,}024\,(1-\cos 2\theta)$ en Angströms.

(3) Les phénomènes de fluorescence optique sont dûs à un mécanisme analogue, mais n'intéressent que les électrons périphériques de l'atome. La fluorescence X concerne plus particulièrement les électrons profonds : couches K, L, etc.

L'intensité de la diffusion Compton est déduite de la formule :

$$(5) \qquad E_{cinétique} = \frac{h\nu \, 2\alpha \cos^2\theta}{(1+\alpha)^2 - \alpha^2 \cos^2\theta} \qquad \text{avec } \alpha = \frac{h}{mC\lambda}$$

Elle est négligeable pour les angles de diffusion (2θ) faibles mais devient importante pour la diffusion "rétro" $2\theta = 180°$; elle est plus importante pour les radiations de faible longueur d'onde (K_α du molybdène) que pour les radiations de grande longueur d'onde (K_α du cuivre).

REMARQUE. Dans les phénomènes de diffusion cohérente, on est en droit de considérer les amplitudes diffusées par chaque électron et de les additionner vectoriellement.

Dans les phénomènes de diffusion incohérente, on ne doit considérer que les intensités diffusées par chaque électron et les additionner arithmétiquement.

4 - DIFFUSION ET DIFFRACTION DES RAYONS X MONOCHROMATIQUES

A partir de maintenant nous ne nous occuperons plus que de la diffusion cohérente et nous supposerons savoir corriger les effets parasites de la diffusion incohérente. Nous devons d'abord définir ces deux mots : diffusion cohérente et diffraction.

On dit qu'il y a diffraction lorsque les effets d'interférences paraissent prépondérants : les réseaux optiques diffractent les radiations visibles; les réseaux cristallins diffractent les radiations X. Les rayons diffractés forment des spectres, c'est-à-dire qu'ils n'ont une intensité appréciable que dans des directions bien déterminées de l'espace (appelées spectre de 1er ordre, 2e ordre, etc... pour les spectres optiques, taches pour les cristaux). En dehors de ces directions, les phénomènes d'interférence ont pour effet d'annuler pratiquement l'intensité diffusée.

Il y a diffusion quand les effets d'interférence modulent l'intensité diffusée sans l'annuler nulle part d'une façon brusque.

Entre ces deux phénomènes, en apparence bien distincts, on peut rencontrer tous les cas intermédiaires. Aussi nous abandonnerons cette distinction et nous ne parlerons que de diffraction et de spectres, les spectres pouvant être formés de taches nettement séparées (cas des réseaux) ou être plus ou moins diffus (dans les autres cas).

En optique, on distingue deux types de diffraction, suivant la manière dont on l'observe : la diffraction de Fresnel, observée à distance finie, la diffraction de Frauenhoffer, observée à distance infinie.

Rappelons par un exemple simple ce qu'on entend par là :

Un écran percé de 2 trous d'épingle (1/10 de mm), séparés par une distance faible (2 mm), est illuminé par une source cohérente ponctuelle et monochromatique. Cet écran constitue un diffracteur très simple.

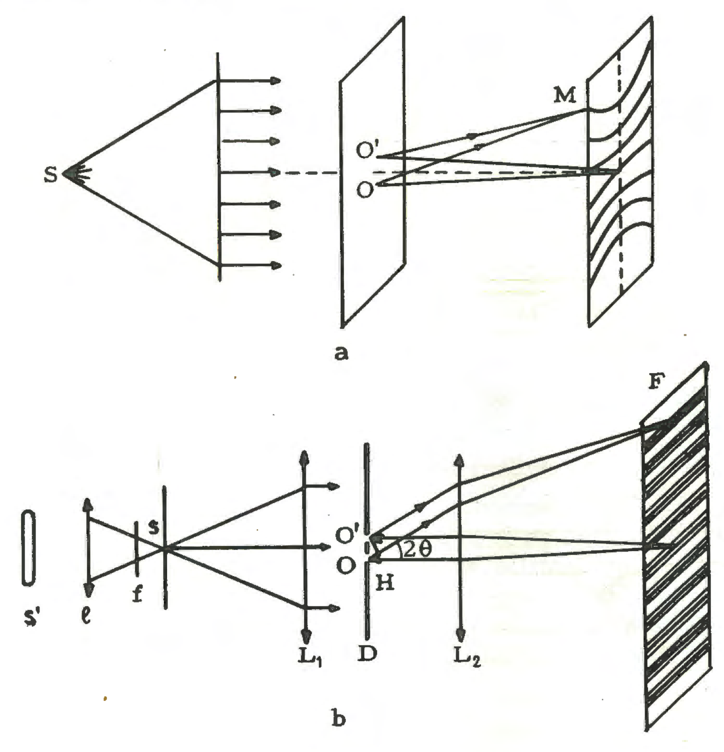


Fig. 6.- Expérience des trous d'Young

a) Diffraction de Fresnel : observation de franges hyperboliques.
b) Diffraction de Frauenhoffer : observation de franges rectilignes.

Montage optique :
- S' Source:"filament de laine" d'une lampe à vapeur de mercure.
- l Lentille de concentration.
- f Filtre Wratten (pour obtenir une lumière monochromatique).
- S Image de la source formée sur le trou d'un écran. (S joue le rôle de source ponctuelle cohérente).
- L_1 Lentille dont le foyer est en S.
- D Diffracteur éclairé en lumière monochromatique parallèle
- 00' Trous d'Young.
- L_2 Lentille ramenant le spectre dans son plan focal F.

Sur un écran blanc placé à quelques centimètres derrière le diffracteur, on observe une figure de diffraction à "distance finie" formée par des franges alternativement claires et sombres dont le tracé est hyperbolique (fig.6a).

Les franges blanches correspondent à un accord de phases entre les radiations cohérentes provenant de chacun des trous :

$$O'M - OM = K\lambda \quad (K \text{ nombre entier})$$

Les franges obscures correspondent à une opposition de phases entre ces radiations :

$$O'M - OM = \left(K + \frac{1}{2}\right)\lambda$$

L'écran blanc, placé à l'infini (en réalité à une distance de plusieurs mètres) nous permettra d'observer des franges localisées à l'infini : dans ce cas les rayons OM' et OM peuvent être considérés comme parallèles.

On observe une frange blanche si :

(6) $$O'M - OM = OH = d \sin 2\theta = K\lambda$$

une frange noire si :

$$d \sin 2\theta = \left(K + \frac{1}{2}\right)\lambda$$

Cette fois les franges sont rectilignes et parallèles.

REMARQUE. Pratiquement, les opticiens observent la figure de diffraction à l'infini en la ramenant dans le plan focal d'une lentille convergente. Une lentille optiquement parfaite (conditions de Gauss) n'introduit pas de changement de phase sur les radiations qui la traversent : les conditions d'interférence dans le plan focal sont donc les mêmes qu'à l'infini. (Voir fig. 6b).

Entre ces deux types de diffraction, il n'y a qu'une différence relative : on dit qu'il y a diffraction de Fresnel lorsque la distance d'observation n'est pas très grande vis-à-vis de la longueur d'onde étudiée (dans l'exemple précédent, d est environ 10^5 fois la longueur d'onde), il y a diffraction de Frauenhoffer lorsqu'elle peut être considérée comme très grande ($> 10^7$ fois la longueur d'onde par exemple).

En radiocristallographie, nous ne pouvons pratiquement étudier que la diffraction de Frauenhoffer des rayons X, car, même en plaçant l'observation à 1 cm de l'objet diffracteur, le rapport D/λ est de l'ordre de 10^8.

ÉTUDE MATHÉMATIQUE DE LA DIFFRACTION DE FRAUENHOFFER

CHAPITRE III

THÉORÈME DE MICHELSON

La diffraction à l'infini s'analyse mathématiquement sous la forme d'une transformation de Fourier :

L'amplitude diffractée dans la direction 2θ, mise sous la forme $F(\vec{R})$, où $|R| = \frac{2 \sin\theta}{\lambda}$, est la transformée de Fourier de l'amplitude diffusée par le diffracteur (4).

Nous allons considérer un diffracteur plan (donc à deux dimensions) : ce sont les conditions normales des expériences d'optique. Le raisonnement sur trois dimensions, pour un cristal soumis aux rayons X, serait identique.

Soit C une origine choisie sur le diffracteur, et désignons par $\vec{r} = CM$ le rayon vecteur d'un point M du diffracteur. L'amplitude diffractée par la petite région ds (ou dv en radiocristallographie) autour de M sera désignée par : $f(\vec{r})ds$ (ou $f(\vec{r})dv$). -fig.7-

Si la phase-origine est celle qui règne au point C, le point A envoie dans la direction de diffusion 2θ une vibration déphasée de :

$$2\pi \frac{HM + MH'}{\lambda} = 2\pi\delta \quad .$$

$MH' = r \cos\alpha'$ ou encore $MH' = \vec{r}.\vec{S}_1$ (produit scalaire)

$HM = -r \cos\alpha$ ou encore $MH = \vec{r}.(-\vec{S}_0)$ (produit scalaire)

$$2\pi \frac{HM + MH'}{\lambda} = 2\pi \; \vec{r}.(\vec{S}_1 - \vec{S}_0) \text{ (produit scalaire)}$$

(4) Ce théorème est connu sous le nom de Théorème de Michelson - lord Raleigh, et son énoncé résulte d'un échange de correspondance entre ces deux savants en 1892.

$\vec{S_1}$ et $\vec{S_0}$ sont respectivement les vecteurs unitaires dans la direction de diffusion et dans la direction incidente.

La différence vectorielle $(\overrightarrow{S_1 - S_0})$ est représentée sur la figure par le vecteur $\overrightarrow{IP}$

$$|PI| = 2 \sin\theta$$

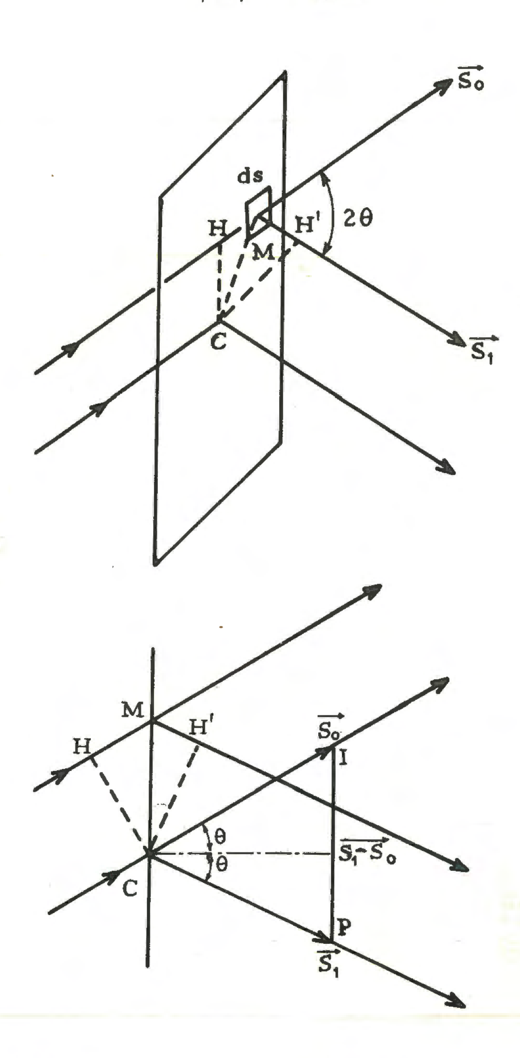


Fig. 7.- Calcul du déphasage des rayons diffusés dans la direction 2 θ par les points A et C d'un diffracteur plan.

C Origine et M point du diffracteur.
HMH' Différence de chemins optiques.
$\vec{S_1}$ $\vec{S_0}$ Vecteurs unitaires. $(\overrightarrow{S_1 - S_0})$ différence vectorielle.

Nous appellerons $\vec{R}$ un vecteur de module $|R| = \dfrac{2 \sin\theta}{\lambda}$ parallèle à $\overrightarrow{IP}$

$$2\pi\delta = 2\pi\, \vec{r}\,\vec{R} \quad \text{(produit scalaire)}$$

La vibration envoyée par la région M sera $f(\vec{r})\, e^{i(2\pi\frac{t}{T} + 2\pi \vec{r}\,\vec{R})}$ dr. Tous les points M du diffracteur envoient dans la direction 2θ :

$$\int f(\vec{r})\, e^{i(2\pi\frac{t}{T} + 2\pi \vec{r}\,\vec{R})}\, dr$$

L'intégrale est étendue à deux dimensions, si le diffracteur est plan, à trois dimensions si le diffracteur est un cristal; la variable est $\vec{r}$. On peut donc écrire :

$$F(\vec{R})\, e^{i2\pi\frac{t}{T}} = e^{i2\pi\frac{t}{T}} \int_{s\,ou\,v} f(\vec{r})\, e^{i2\pi \vec{r}.\vec{R}}\, d\vec{r}$$

l'intégrale est étendue à toute la surface ou à tout le volume du diffracteur.

<u>$F(\vec{R})$ représente l'amplitude résultante</u> dans la direction 2θ, telle que :

$$\frac{2 \sin\theta}{\lambda} = |\vec{R}|$$

(7)
$$F(\vec{R}) = \int_s f(\vec{r})\, e^{i2\pi \vec{r}\,\vec{R}}\, dr \quad \text{pour un écran plan}$$
$$F(\vec{R}) = \int_v f(\vec{r})\, e^{i2\pi \vec{r}\,\vec{R}}\, dr \quad \text{pour un cristal}$$

Cette forme rappelle celle d'une transformation de Fourier.

On dit qu'une fonction $F(\vec{R})$ est la T.F. de la fonction $f(\vec{r})$ si elle résulte de l'opération :

(8) $$F(\vec{R}) = \int^{\infty} f(\vec{r})\, e^{i2\pi \vec{r}\,\vec{R}}\, dr \quad \text{ou} \quad F(\vec{R}) = \text{T.F.} \left\{ f(\vec{r}) \right\}$$

La seule différence apparente est que l'intégration est effectuée de $-\infty$ à $+\infty$, alors que l'intégration indiquée s'étend jusqu'aux limites du diffracteur seulement. Mais cela n'introduit aucune difficulté; il suffit de considérer que $f(\vec{r})$ s'étend jusqu'à l'infini, mais prend une valeur nulle en dehors des limites du diffracteur.

Nous écrivons donc symboliquement :

$$F(\vec{R}) = \text{T.F.} \left\{ f(\vec{r}) \right\}$$

L'"opérateur" de la transformation de Fourier est :

$$\int^{\infty} e^{i2\pi \vec{r}\,\vec{R}}\, dr$$

dans lequel le produit $\vec{r}\,\vec{R}$ est un scalaire.

En décomposant les vecteurs $\vec{r}$ et $\vec{R}$ en leurs composantes, suivant des axes cartésiens rectangulaires et équivalents

$$\vec{r} = x + y + z$$

$$\vec{R} = X + Y + Z$$

L'expression précédente devient (à 3 dimensions)

$$(9) \qquad F(X, Y, Z) = \iiint_{-\infty}^{+\infty} f(xyz)\, e^{i2\pi(xX+yY+zZ)}\, dx\, dy\, dz$$

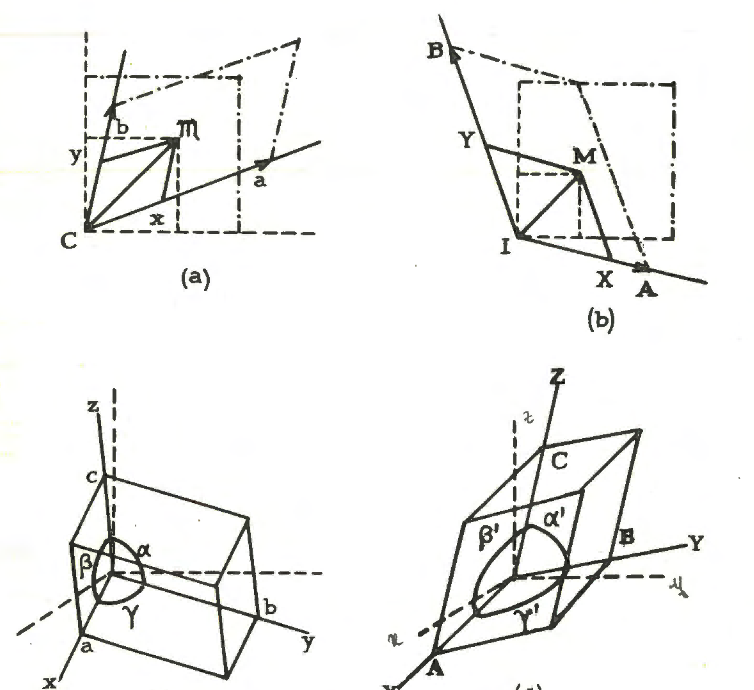


Fig. 8.- Passage de coordonnées cartésiennes (tirets) en coordonnées non cartésiennes (traits pleins).

a) à 2 dimensions : coordonnées x y d'un point m dans l'espace vrai.
b) à 2 dimensions : coordonnées X Y d'un point M dans l'espace réciproque. Les "mailles" sont figurées en traits-points.
c) Axes x y z et maille d'un cristal.
d) Axes X Y Z et maille de l'espace réciproque de ce cristal.

Lorsqu'on abandonne les axes cartésiens, pour prendre des axes cristallographiques (voir livre I)-fig. 8c.

x dans la direction de la rangée [100], mesurée en unités $a = n_{100}$
y dans la direction de [010], mesuré en unités $b = n_{010}$
z dans la direction de [001], mesuré en unités $c = n_{001}$

faisant entre eux des angles α β γ qui ne sont pas forcément droits,

le volume de la "maille" $[(a \wedge b).c]$ étant v_0, l'expression se mettra sous la forme :

$$(10) \qquad F(XYZ) = v_0 \iiint_{-\infty}^{+\infty} f(xyz)\, e^{i2\pi(xX+yY+zZ)}\, dx\, dy\, dz$$

à condition que l'on rapporte le spectre F(X, Y, Z) à un système d'axes réciproques : (fig. 8d).

X perpendiculaire à yz [plan (100)] mesuré en unités $A = N_{100} = \frac{1}{d_{100}}$

Y perpendiculaire à zx [plan (010)] $B = N_{010} = \frac{1}{d_{010}}$

Z perpendiculaire à xy [plan (001)] $C = N_{001} = \frac{1}{d_{001}}$

On reconnait à cela la définition du réseau réciproque du cristal (voir livre 1). Nous reviendrons sur cette question (p. 227).

D'une façon générale, nous considérerons donc que le diffracteur f(xyz) - l'écran, le cristal, etc... - est inscrit dans l'espace vrai, et le spectre F(X, Y, Z) inscrit dans l'espace réciproque. Les axes de l'espace réciproque auront, par rapport aux axes réels, les mêmes définitions que ceux du réseau réciproque par rapport au réseau cristallin (voir appendice).

1 - REPRÉSENTATION GÉOMÉTRIQUE DU PHÉNOMÈNE

Considérons le diffracteur supposé réduit au point C, soit SCI le trajet du pinceau lumineux (ou de rayons X) supposé sans épaisseur; soit une sphère de rayon 1/λ de centre C (λ est la longueur d'onde du rayonnement monochromatique employé). Le point I est le point où le rayon direct traverse la sphère pour la deuxième fois. (fig. 9a).

Le point C est l'origine de l'espace réel (diffracteur ou cristal), le point I est l'origine de l'espace réciproque. Au lieu du diffracteur considérons la fonction $f(\vec{r})$ d'origine C. $f(\vec{r})$ est la valeur de l'amplitude diffusée par le diffracteur en chacun de ses points : dans le cas de la diffraction des rayons X par un cristal l'amplitude est proportionnelle à la densité électronique ρ(xyz) multipliée par $\frac{e^2}{mC^2}\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right)^{\frac{1}{2}}$ (voir formule 3, page 12).

Nous cherchons l'amplitude diffractée dans la direction CP faisant avec le rayon direct l'angle 2θ. C'est $F(\vec{R})$, lorsque $|R| = \frac{2 \sin\theta}{\lambda}$: c'est l'amplitude inscrite dans la fonction F(R), tracée à partir de l'origine réciproque I, au point P', intersection de la sphère et du rayon diffracté. En effet $IP' = \frac{2 \sin\theta}{\lambda}$ correspond à la définition du vecteur réciproque (voir paragraphe précédent).

Ainsi, si nous savons calculer F(XYZ) = T. F. $\left\{ f(xyz) \right\}$, il nous sera facile de déduire l'amplitude diffractée.

Nous figurerons la fonction F(XYZ) autour de l'origine réciproque I, (en courbes ou en surfaces de niveau). Les valeurs de F(XYZ) situées sur la sphère donnent les amplitudes diffractées par l'objet f(xyz), dans toutes les directions autour de cet objet.

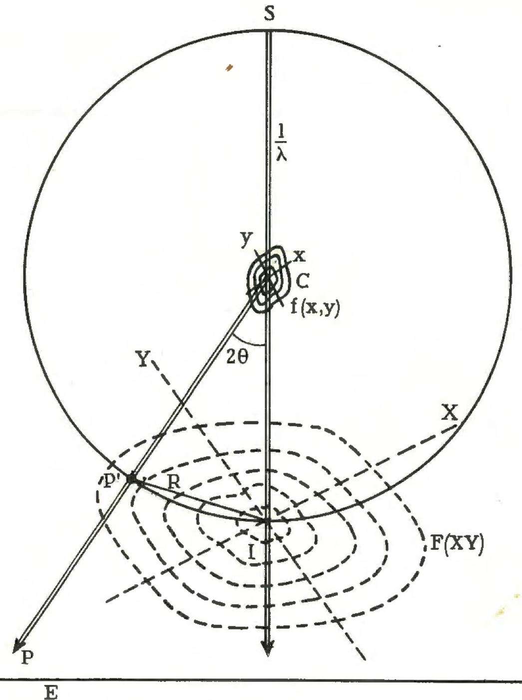


Fig. 9a.- Construction géométrique permettant de prévoir l'amplitude diffusée dans une direction 2 θ

Le diffuseur C est supposé ponctuel, mais la fonction "amplitude diffusante" f (xy), a été représentée à une échelle très agrandie.

La fonction F (X,Y), dans l'espace réciproque d'origine I (en tirets), a été représentée en vraie grandeur.

L'amplitude du rayon diffracté C P est reçue sur un écran E : elle a pour valeur celle que prend la fonction F (XY), au point P'.

On appelle fréquemment f(xyz), l'objet, et F(XYZ), le spectre ou l'image; la sphère $\frac{1}{\lambda}$ est appelée sphère d'Ewald par les radiocristallographes.

Pour une position donnée de l'objet, une partie seulement du spectre est apparente (celle qui est confondue avec la surface de la sphère d'Ewald) mais si nous faisons tourner l'objet autour d'un axe (axe vertical par exemple) nous pourrons "explorer" le spectre F(XYZ).

En effet, les axes réciproques XYZ sont tenus, par leur définition même, de rester perpendiculaires aux axes (xyz) de l'objet : lorsque l'objet tourne (autour d'un axe passant par C), le spectre F(XYZ) tourne du même angle (autour d'un axe parallèle passant par I). Toutes les parties de F(XYZ) passeront successivement sur la sphère d'Ewald et deviendront apparentes sur l'écran E.

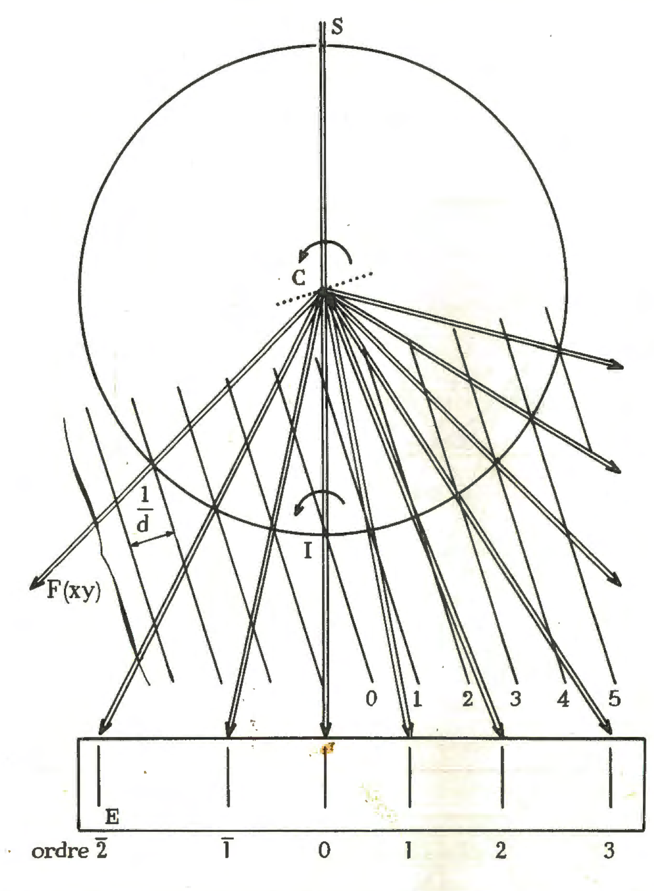


Fig. 9b.- Amplitudes diffractées par un réseau optique, le réseau optique est représenté symboliquement en C par une ligne de points. Il est oblique sur le rayon incident Sc.

La figure réciproque est formée de plans équidistants numérotés 0, 1, 2, 3,... $\bar{1}$, $\bar{2}$,... En faisant tourner le réseau autour de C, on déplacera les raies observées sur l'écran E.

Ainsi lorsque le diffracteur est un réseau optique, le spectre est formé (voir p. 48), de plans "lumineux" F(h,o,o) répartis

régulièrement aux distances $\frac{h}{d}$, et perpendiculaire au plan du réseau - (h est un nombre entier indiquant "l'ordre" du spectre, d est la période du réseau ou équidistance des traits). Sur l'écran on observe des traits lumineux qui correspondent aux diffractions de premier ordre, de second ordre, etc...

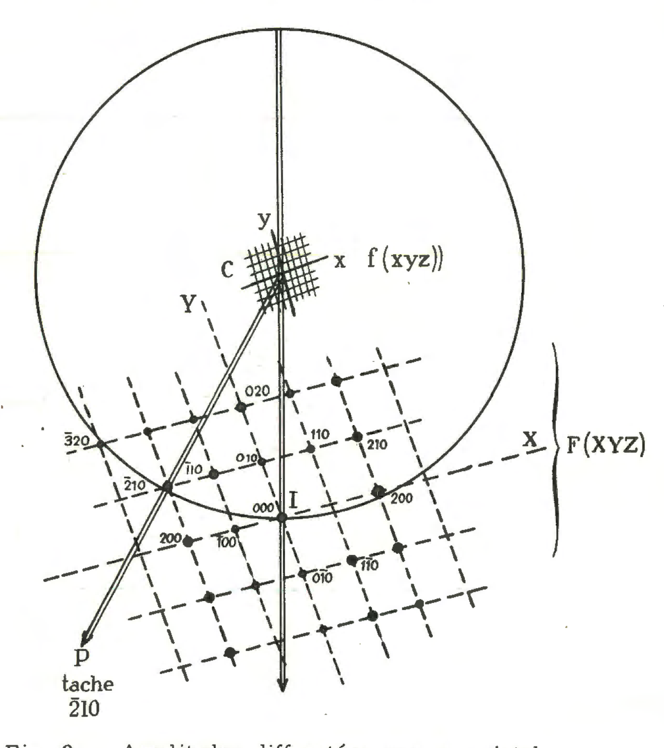


Fig. 9c.- Amplitudes diffractées par un cristal.

Le cristal est supposé réduit à un point C, on a cependant schématisé son réseau de Bravais, les axes x y sont représentés, z est perpendiculaire en plan de la figure.

La figure réciproque est formée de masses lumineuses fixées sur les nœuds du réseau réciproque d'origine I.

Dans la position actuelle du cristal, seules les taches $\bar{3}20$, $\bar{2}10$, 200 pourront être observées ; pour observer les autres taches, il faudrait faire tourner le cristal autour de C.

De même lorsque le diffracteur est un cristal. Le spectre est alors formé de masses lumineuses F(pqr) régulièrement réparties sur les nœuds du réseau réciproque du cristal (voir p. 50). Ces taches de diffraction n'apparaîtront à tour de rôle qu'en faisant tourner le cristal. Une tache de diffraction d'amplitude F(pqr) se formera chaque fois que le nœud correspondant pqr du réseau réciproque passera sur la sphère d'Ewald.

CHAPITRE IV

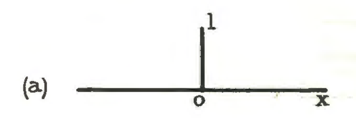
EXEMPLES DES QUELQUES T.F. ET FIGURES DE DIFFRACTION SIMPLES

1 - MASSES

1) La figure la plus simple est la "masse" $\delta(x_j)$(1) des mathématiciens, le point lumineux des opticiens. C'est une "fonction de Dirac" définie de la manière suivante : elle est nulle partout, sauf au point d'abscisse x_i, où elle est égale à 1. (fig.10).

Si $x_j = 0$, la T.F. $\{\delta(o)\}$ est une constante quel que soit X :

$$\Delta(X) = \int e^{i2\pi x_j X} dx = e^{o} = 1$$



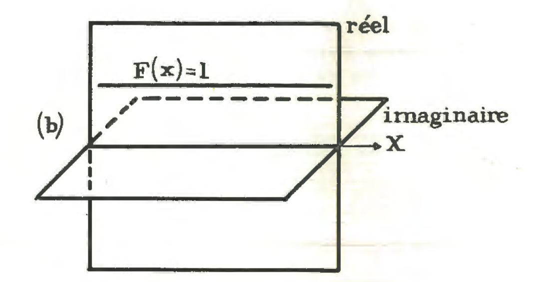


Fig. 10.- Représentations symboliques

a) Masse 1 à l'origine.
b) Sa transformée est une constante, F (X) = 1, inscrite dans le plan réel.

(1) L. SCHARTZ, dans sa théorie de distribution, emploie la notation $\delta(x-x_j)$, qui signifie que δ est nul, sauf lorsque $x-x_j = 0$.

Ceci est également vrai dans l'espace à 3 dimensions : un point lumineux, placé à l'origine, diffuse également dans toutes les directions autour de lui :

(11) $$\Delta(\vec{R}) = 1 \quad \text{quel que soit } \vec{R}$$

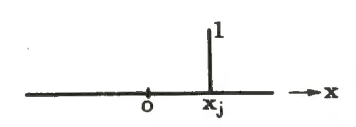
Lorsque le point lumineux est en x_j et non plus à l'origine

(12) $$\Delta(X) = e^{i2\pi x_j X}$$

l'amplitude diffusée est constante et égale à 1 mais la phase $\varphi = 2\pi\ x_j\ X$ est proportionnelle à

$$X = \frac{2 \sin\theta}{\lambda}$$

On représentera le spectre du point, dans l'espace complexe réciproque, à une dimension, par la figure 11.



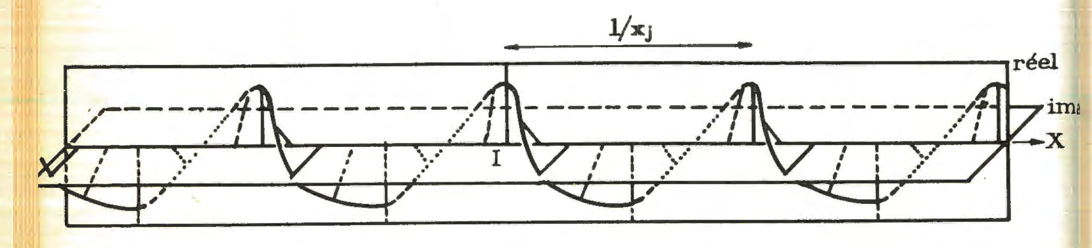


Fig. 11

a) Masse 1 en dehors de l'origine
b) Sa transformée $F(X) = e^{i2\pi x_j X}$ s'inscrit comme une spirale dans l'espace réciproque complexe.

2) Une figure très importante est formée par deux masses symétriques : $\delta(x_j)$ et $\delta(-x_j)$ (deux points lumineux symétriques par rapport à l'origine)

(13) $$F(X) = e^{i2\pi x_j X} + e^{-i2\pi x_j X} = 2\cos(2\pi\ x_j\ X)$$

Le spectre de 2 points lumineux symétriques (et en phase) est un système de franges en cosinus de périodes $\frac{1}{x_j}$. En effet prenons le problème à 3 dimensions : $F(XYZ) = 2\cos(2\pi\ x_j\ X)$ n'est fonction que de X. Les franges sont planes et perpendiculaires à la direction déterminée par les 2 points. (fig. 12).

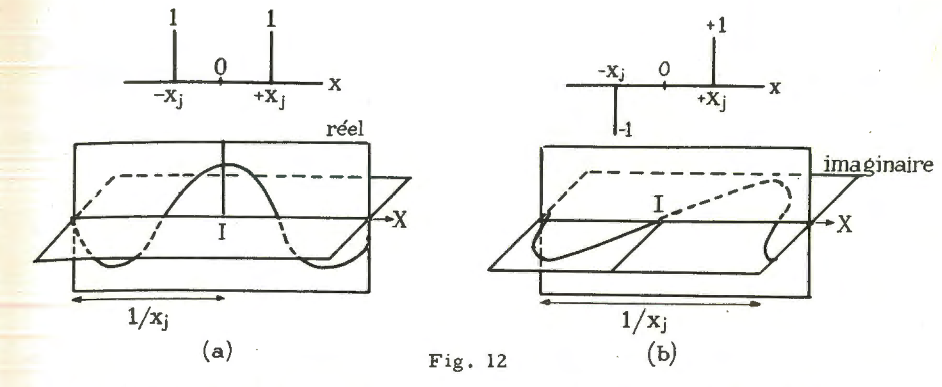


Fig. 12

a) 2 masses symétriques : la T.F. est en cosinus et elle est réelle.
b) 2 masses antisymétriques : la T.F. est en sinus et elle est imaginaire.

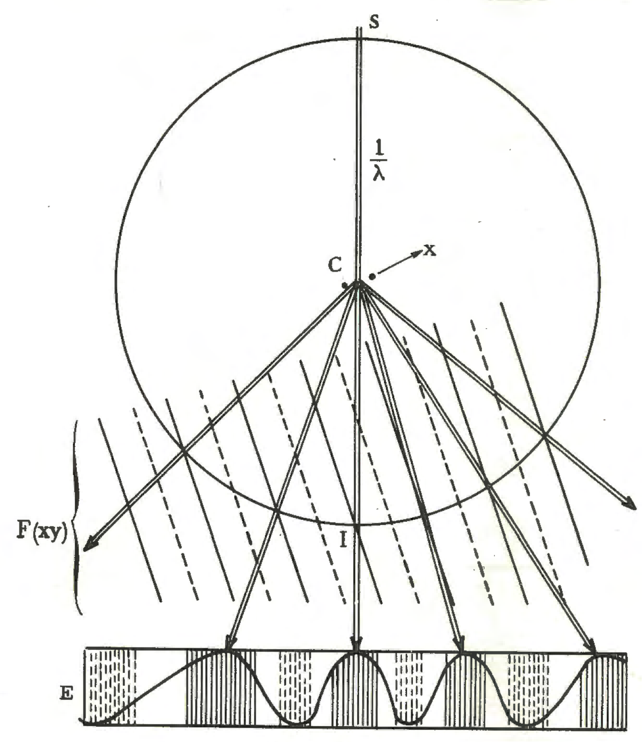


Fig. 13

Représentation géométrique de la diffraction de deux masses lumineuses (trous d'Young), les 2 masses lumineuses ont été figurées en C, à une échelle très grande, on suppose ici les rayons incidents obliques sur l'écran d'Young.

Le spectre $F(x,y) = 2\cos(2\pi x_j X)$ est formé de franges planes équidistantes dans l'espace réciproque d'origine I : ces franges planes sont perpendiculaires à x.

Sur l'écran E s'inscrivent des franges en cosinus déformés.

Si les deux points sont en opposition de phase : $\delta(x_j) = - \delta(-x_j)$

(14) $$F(X) = e^{i2\pi x_j X} - e^{-i2\pi x_j X} = 2i \sin 2\pi\, x_j X$$

Les franges sont en sinus, mais le facteur i veut dire qu'elles sont déphasées de $\frac{\pi}{2}$ par rapport au cas précédent. (fig.12b).

2 - FONCTIONS LIMITES

3) On a souvent à considérer la fonction - "cran" qui représente une "fente" - elle est nulle partout, sauf entre $x = -\frac{a}{2}$ et $x = \frac{a}{2}$, où elle est égale à 1 : (fig.14a)

$$F(X) = \int_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} e^{i2\pi xX}\, dx = \frac{1}{i2\pi X}\left[e^{i2\pi\frac{a}{2}X} - e^{-i2\pi\frac{a}{2}X}\right]$$

$$= \frac{2i \sin \pi\, aX}{2i\pi X}$$

(15) $$F(X) = a \frac{\sin \pi\, aX}{\pi aX}$$

C'est la fonction d'Airy encore appelée "fonction sinus - sur-angle"; c'est une fonction amortie; pour X = 0 elle prend la forme $\frac{0}{0}$ et tend vers 1; elle s'annule périodiquement pour $X = k\frac{1}{a}$ (k nombre entier positif ou négatif). (fig.14b).

Le spectre d'une fente lumineuse est un système de franges planes, en "sinus-sur-angle", qui s'amortissent rapidement. Les zéros sont périodiques et leur période est l'inverse de la largeur de la fente.

4) On comparera cette fonction-cran à la fonction-disque (pupille des opticiens), c'est une fonction nulle partout, sauf à l'intérieur d'un cercle de rayon r où elle est égale à 1.

La transformée se calcule en coordonnées polaires cylindriques et s'exprime par :

(16) $$F(R, Z) = 2\pi r_o^2 \frac{\mathcal{J}_1(2\pi r_o R)}{2\pi r_o R}$$ $\mathcal{J}_1(x)$: fonction de Bessel du 1er ordre

Elle a une symétrie cylindrique et ne dépend pas de Z, axe du cylindre. (fig.15).

Le spectre d'un trou circulaire, ou pupille, est donc un système de franges circulaires rapidement amorties; la variation

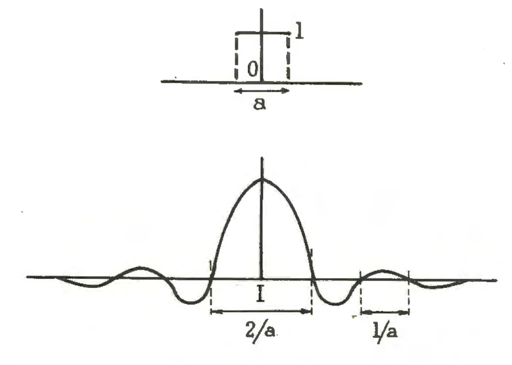


Fig. 14a.- Représentation symbolique de la fonction "cran" et de sa transformée.

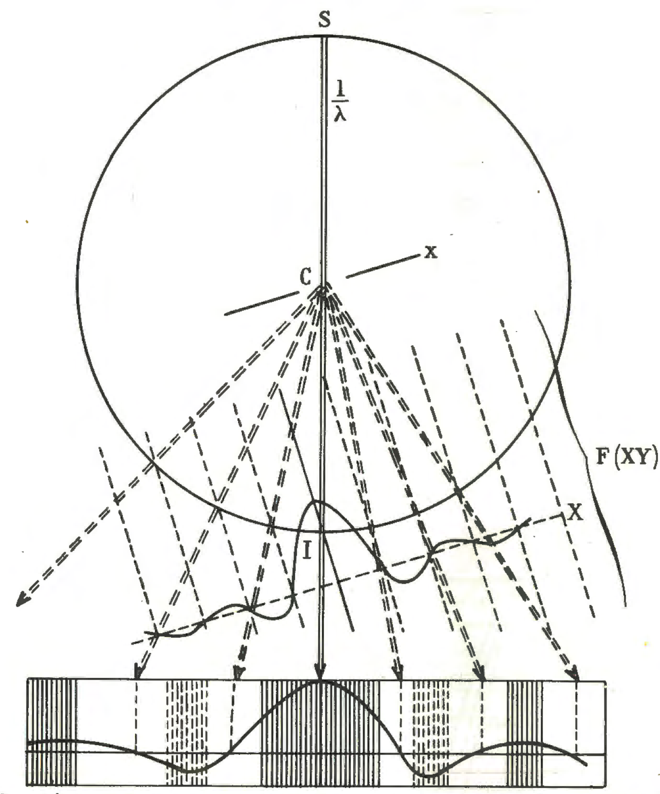


Fig. 14b.- Représentation géométrique de la diffraction d'une fente lumineuse. La fente a été figurée en C à une échelle très agrandie, on suppose ici que l'incidence est oblique sur l'écran qui porte la fenêtre.

Le spectre $F(x,y) = a \frac{\sin \pi a x}{\pi a x}$ est formé de franges planes perpendiculaires à x, l'amplitude de ces franges s'amortit comme la fonction d'Airy.

Sur l'écran on observe des franges en "sinus sur angle" déformé.

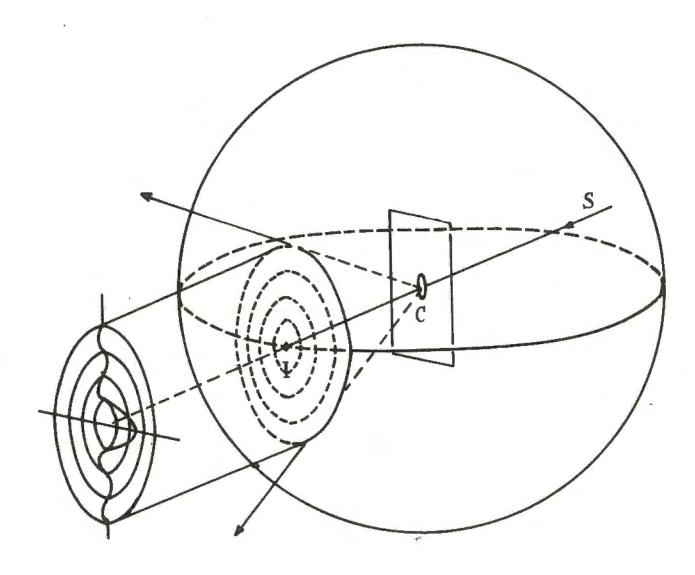


Fig. 15.- Figure réciproque de la "pupille circulaire"

La pupille est en C et elle est représentée à très grande échelle.

La figure réciproque est une fonction cylindrique $F\ (RZ) = 2\pi r_0^2 \dfrac{J_1(2\pi r_0 R)}{2\pi r_0 R}$ dont

dont l'axe passe par I et est perpendiculaire au plan de la pupille.

La variation de la fonction $\dfrac{J_1(2\pi r o R)}{2\pi r o R}$ est schématiquement représentée par la courbe inscrite sur la section droite du cylindre.

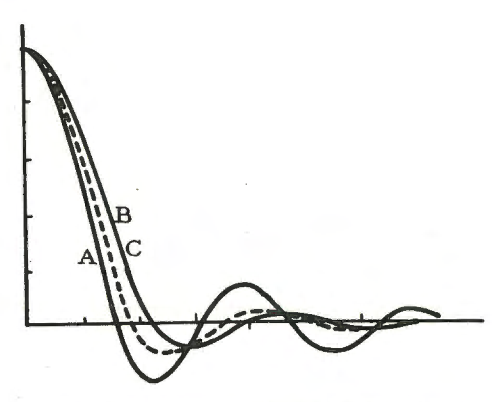
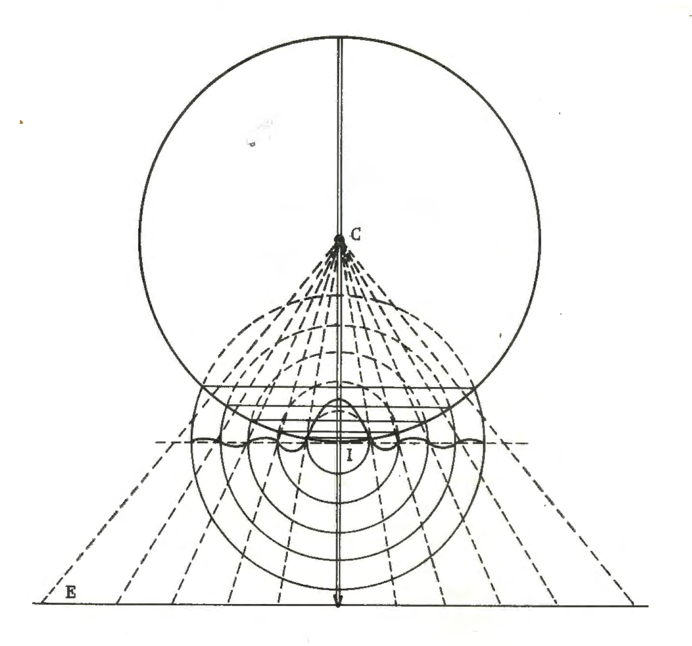


Fig. 16.- Comparaison des courbes

A : sin x/x (T.F. fente)

B : $J_1(x)/x$ (T.F. cercle)

C : $\dfrac{\sin x - x\cos x}{x^3}$ (T.F. sphère)



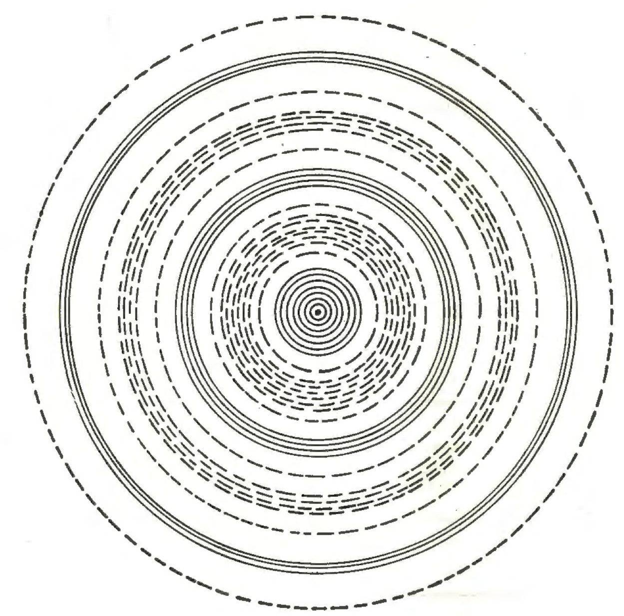


Fig. 17.- Figure réciproque d'une sphère pleine de densité homogène

La sphère est en C et elle est représentée par un cercle noir.

La figure réciproque est une fonction sphérique de centre I. la fonction radiale est représentée schématiquement de part et d'autre de I ; c'est la fonction C de la figure 16. La figure de diffraction sur l'écran E est formée de franges circulaires rapidement amorties. Elle est schématiquement représentée au bas de la figure.

radiale de l'amplitude est une "fonction de Bessel-(de 1er ordre) sur-angle". Cette variation n'est pas sans rappeler la précédente fonction, mais les zéros ne sont pas périodiques. (fig.16).

5) La T.F. de la fonction-sphère, qui correspond aux précédentes, mais sur 3 dimensions (fonction nulle partout, sauf à l'intérieur d'une sphère où elle est uniformément égale à 1) a une symétrie sphérique et se calcule en coordonnées sphériques : la formule de transformation des fonctions sphériques étant :

$$(17) \qquad F(R) = 4\pi \int_0^\infty r^2\, f(r)\, \frac{\sin 2\pi\, rR}{2\pi\, rR}\, dr = TF\,\{f(r)\}$$

où F(R) et f(r) sont les fonctions radiales des 2 fonctions sphériques réciproques : elle s'exprime dans le cas présent par :

$$(18) \qquad F(R) = 4\pi\, r_o^3\, \frac{\sin 2\pi\, r_o R - 2\pi\, r_o R \cos 2\pi\, r_o R}{(2\pi\, r_o R)^3}$$

La répartition radiale de l'amplitude est une fonction amortie assez proche des précédentes : les zéros ne sont pas périodiques. (fig.16 et 17).

3 - FONCTIONS CONVERGENTES

6) Considérons maintenant la très importante fonction de Gauss.

$$(19) \qquad f(x) = \frac{m}{\sigma\sqrt{2\pi}}\, e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}$$

dont σ est l'écart-type et $\frac{m}{\sigma\sqrt{2\pi}}$ est l'ordonnée à l'origine.

La transformée de Fourier est aussi une fonction de Gauss :

$$(20) \qquad F(X) = m\, e^{-2\pi^2\sigma^2 X^2}$$

dont l'écart-type $\Sigma = \frac{1}{2\pi\sigma}$ est inversement proportionnel à σ.

REMARQUE. Lorsque $\sigma_o = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$, la fonction devient $f(x) = \frac{m}{2\pi}\, e^{-\pi x^2}$

la T.F. présente le même écart-type $\Sigma_o = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$; elle se formule : $F(X) = m\, e^{-\pi X^2}$ pour $\sigma < \sigma_o$, $\Sigma > \Sigma_o$ et réciproquement. (fig.18).

7) A trois dimensions, la fonction sphérique de Gauss

$$(21) \qquad f(r) = \frac{m}{\sigma^3\sqrt{(2\pi)^3}}\, e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}}$$

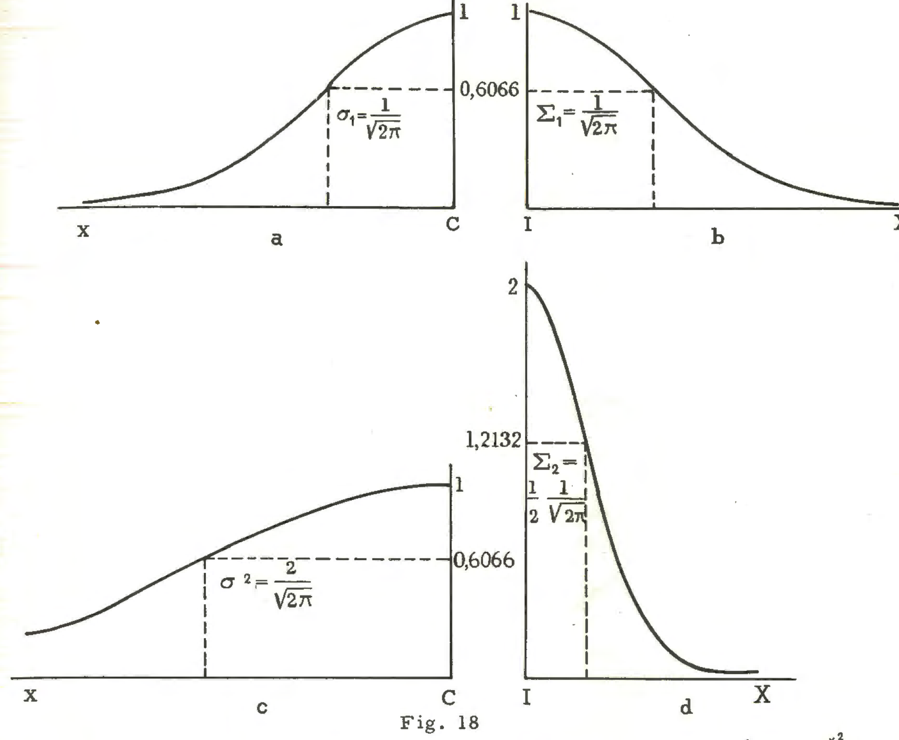


Fig. 18

Transformée de Fourier des fonctions de Gauss $f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\, e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}$

a) La fonction en $\sigma_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$

b) Sa transformée en $\Sigma_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$

c) La fonction en $\sigma_2 = 2\sigma_1$

d) Sa transformée en $\Sigma_2 = \frac{1}{2}\Sigma_1$

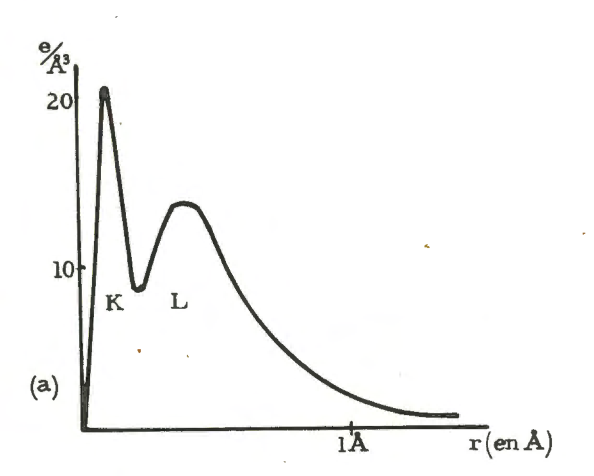
présente un certain intérêt pour les cristallographes. On peut assimiler les atomes réels à des atomes "gaussiens" dont la distribution radiale de densité électronique serait de la forme f(r) : cela ne concorde pas avec la réalité, mais introduit des simplifications dans les calculs théoriques; en effet :

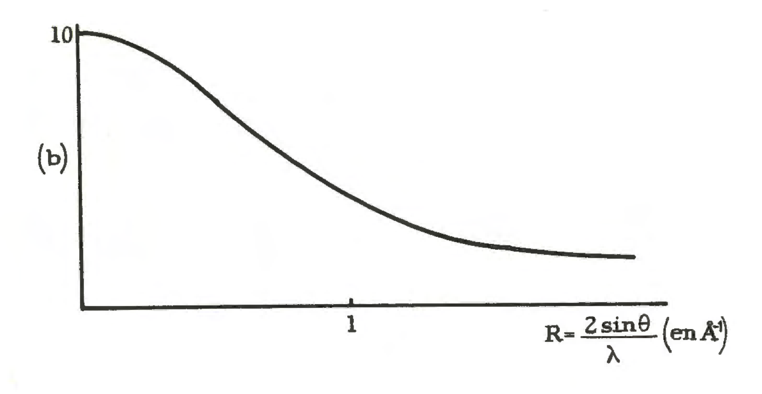
La T.F. est également une fonction gaussienne sphérique

$$(22) \qquad F(R) = m\, e^{-2\pi^2\sigma^2 R^2}$$

8) La projection sur le plan équatorial de cette fonction sphérique est la fonction circulaire :

$$(23) \qquad f(r) = \frac{m}{2\pi\sigma^2}\, e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}}$$





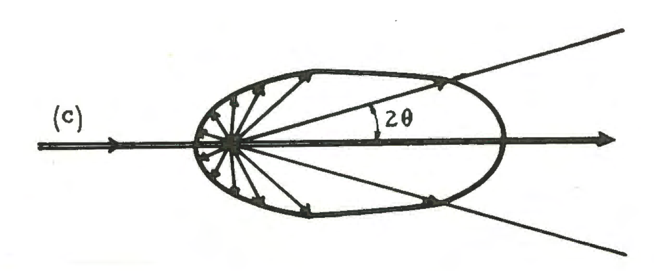


Fig. 19

a) Fonction radiale de la densité électronique de l'ion Na^+ : $a_{Na^+}(r)$.
b) Fonction radiale de la transformée de cette fonction : $A_{Na^+}(R)$ ou facteur de diffusion de l'ion Na^+.
c) Amplitudes diffusées dans les directions 2 θ par un ion isolé.

L'amplitude est représentée par la longueur du vecteur qui s'appuie sur une courbe fermée fortement excentrée.

dont la transformée (circulaire) est :

(24) $$F(R) = m\, e^{-2\pi^2\sigma^2R^2}$$

9) Sa projection sur un diamètre est la gaussienne "linéaire".

(25) $$f(r) = \frac{m}{\sigma\sqrt{2\pi}}\, e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}}$$

dont la transformée à une dimension est encore :

(26) $$F(R) = m\, e^{-2\pi^2\sigma^2R^2}$$

4 - T.F. DES ATOMES, SPECTRE D'UN ATOME, FACTEUR DE DIFFUSION D'UN ATOME

La distribution radiale de la densité électronique dans un atome est assez mal connue, sauf dans le cas de l'atome d'hydrogène.

Cependant elle a été calculée théoriquement par Hartree et Fermi : soit $a_x(r)$ la fonction atomique de l'atome Z (fonction de distribution électronique de l'atome de rang Z, possédant Z électrons). (fig. 19).

On calcule par la formule (17) de transformation en coordonnées sphériques la T. F. de a (r) - le calcul se fait point par point.

La T. F. de la fonction atomique est une fonction sphérique et la distribution radiale de l'intensité est appelée facteur de diffusion de l'atome Z et est désignée ici par A (R). Dans la littérature on l'appelle aussi facteur de structure atomique de l'atome Z (Bragg) et on le désigne par f_Z ou mieux $f_Z\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)$. Les tables internationales publient les valeurs de f en fonction de $\frac{\sin\theta}{\lambda} = (\frac{1}{2}R)$, pour tous les atomes connus et les principaux ions.

CHAPITRE V

PROPRIÉTÉS DES T.F. APPLICATIONS AUX SPECTRES

Les propriétés des spectres de diffraction sont celles des transformées de Fourier. Nous allons étudier successivement :

a) Le théorème des sommes qui nous permettra de décomposer le spectre de diffraction du cristal en contributions de chacun des atomes constituant le cristal.

b) Le théorème sur le changement d'axes de références, grâce auquel nous saurons passer d'un système cartésien (système cubique) aux différents systèmes cristallins (jusqu'au triclinique).

c) Le théorème sur le déplacement de l'origine qui nous permettra de déterminer la phase et l'amplitude diffractée par un atome, de coordonnées x_j y_j z_j, connaissant le module de l'amplitude diffractée par le même atome placé à l'origine.

d) Le théorème sur les fonctions périodiques qui nous permettra de définir les "facteurs de structure" F(pqr) de Bragg.

e) Le théorème sur les sections et projections qui nous permet de décomposer le problème des structures à 3 dimensions, en problèmes à 2 dimensions.

f) Le théorème sur les produits dont les applications sont multiples et grâce auquel les T. F. ont un intérêt pratique très étendu.

A - RÉCIPROCITÉ

Mais avant de passer en revue ces importantes propriétés, nous insisterons sur la principale d'entre elles - <u>la réciprocité</u>.

Si $F(\vec{R})$ est la T. F. de $f(\vec{r})$, réciproquement $f(\vec{r})$ est la T. F. de $F(\vec{R})$:

$$F(\vec{R}) = \int^{\infty} f(\vec{r})\, e^{i2\pi \vec{r}\vec{R}}\, dr \qquad (27)$$

$$f(\vec{r}) = \int^{\infty} F(\vec{R})\, e^{-i2\pi \vec{r}\vec{R}}\, dR$$

(Le signe - dans l'écriture de l'exponentielle est une convention)

Ceci a une application importante :

Si nous connaissons le spectre $F(\vec{R})$ d'un objet $f(\vec{r})$ nous pouvons calculer cet objet, par une transformation de Fourier inverse.

Cette remarque est à la base de la radiocristallographie : connaissant le spectre $F(\vec{R})$ du cristal, le problème consiste à calculer $f(\vec{r})$, la densité électronique à l'intérieur du cristal, et d'en déduire la position des atomes et leurs liaisons.

Nous verrons que ce problème est difficile à résoudre, car l'expérience ne permet pas de connaître complètement $F(\vec{R})$. $F(\vec{R})$ est une valeur complexe (module affecté d'une phase) ou une valeur algébrique (module affecté d'un signe). L'expérience ne nous donne que la valeur du module. (Voir p. 92).

On exprime encore la réciprocité de la transformation de Fourier, <u>en disant que le spectre du spectre d'un objet est l'objet lui-même</u>.

La réciprocité de la T. F. traduit le <u>principe du retour inverse de la lumière</u>.

Cette remarque a été le point de départ de la <u>théorie des instruments d'optique de Abbe</u>, grâce auxquels de grands progrès purent être faits, en particulier, dans la fabrication des microscopes.

Pour le développement de sa théorie, Abbe considère que la lumière qui traverse l'instrument est monochromatique, cohérente, et provient d'une source ponctuelle.

Prenons comme exemple le cas concret d'un appareil de reproduction photographique :

S est une source ponctuelle que nous supposons monochromatique et cohérente. Elle est placée au foyer de la lentille, L_1 : la plaque à agrandir est ainsi éclairée en lumière parallèle.

L'amplitude qui la traverse est fonction de la transparence f(xy). Considérons cette plaque comme un diffracteur de Frauenhoffer. Le spectre "à l'infini" de f(xy) se formera dans le plan focal de la lentille L_2 : si nous placions un écran dans ce plan focal, on observerait F(XY) (voir p. 16).

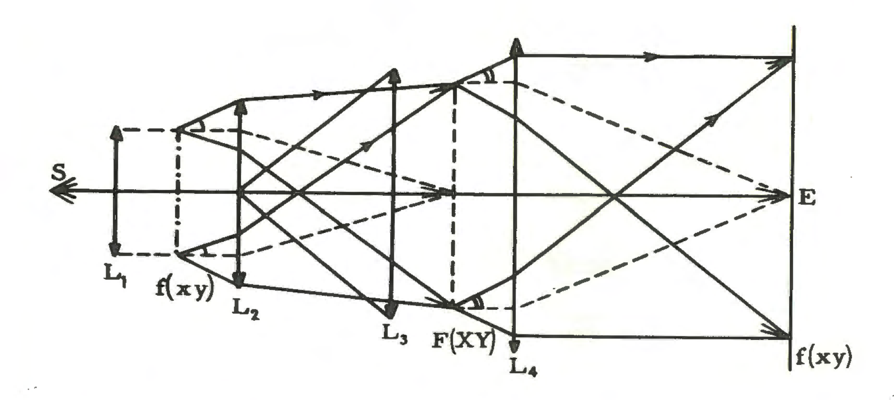


Fig. 20.- Appareil de reproduction photographique dans la théorie de Abbe.

S Source ponctuelle cohérente, placée au foyer de la lentille L_1.
$L_1 + L_2$ Montage de Frauenhoffer pour observer la figure de diffraction F (XY) de l'objet. F (XY) serait observée dans le plan focal de L_2.
$L_3 + L_4$ Montage de Frauenhoffer pour observer la figure de diffraction f (xy) du spectre F (XY)
E Ecran placé dans le plan focal de L_4 : on y observe f (xy).

On peut considérer les points de ce spectre comme un nouveau diffracteur : le système de lentille L_3 L_4 semblable au système L_1 L_2, donnera à son tour le spectre à l'infini de F(XY) dans le plan focal de L_4. Si l'on place un papier photographique dans ce plan on observera le "spectre du spectre" de f(xy), c'est-à-dire f(xy) : on obtient l'image de la plaque.

Cet exemple va nous servir à comprendre le problème posé au radiocristallographe. Le cristal est une fonction f(xyz) de densité électronique; nous voulons en obtenir l'image agrandie (environ 100 millions de fois). Nous l'éclairons par une source monochromatique de rayons X, et nous obtenons le spectre de Frauenhoffer F(XYZ). Il nous reste donc à faire le travail de la lentille L_4 pour obtenir l'image agrandie de f(xyz). Aucun procédé optique ne nous permet

de faire ce travail : il nous reste la possibilité de faire le calcul par transformation de Fourier :

$$f(xyz) = \iiint_{-\infty}^{+\infty} F(XYZ)\, e^{-i2\pi(xX+yY+zZ)}\, dx\, dy\, dz$$

Le calcul de cette intégrale triple est simplifié, dans le cas du cristal; nous verrons (p. 53) que, du fait que la fonction de densité électronique f(xyz) est tripériodique, il se ramène à une sommation des termes :

$$f(xyz) = \sum_p \sum_q \sum_r F(pqr)\, e^{-i2\pi(px+qy+rz)}$$

où p q r sont des nombres entiers théoriquement compris entre $-\infty$ et $+\infty$.

B - ADDITION

Soit : $F_1(\vec{R}) = T.F.\left\{f_1(\vec{r})\right\}$ $\qquad F_2(\vec{R}) = T.F.\left\{f_2(\vec{r})\right\}$

La T.F. de la somme $f(\vec{r}) = f_1(\vec{r}) + f_2(\vec{r})$ est :

(28) $$F(\vec{R}) = F_1(\vec{R}) + F_2(\vec{R})$$

En effet : $$F(\vec{R}) = \int^{\infty}\left[f_1(\vec{r}) + f_2(\vec{r})\right] e^{i2\pi\vec{r}\vec{R}}\, dr$$

$$= \int^{\infty} f_1(\vec{r})\, e^{i2\pi\vec{r}\vec{R}}\, dr + \int^{\infty} f_2(\vec{r})\, e^{i2\pi\vec{r}\vec{R}}\, dr$$

<u>Application aux structures cristallines</u> :

Lorsqu'une structure cristalline est formée de plusieurs sortes d'atomes A, B, etc..., nous pouvons la considérer comme la juxtaposition (addition) de la "structure A" de la "structure B" : le spectre de la structure totale peut être considéré comme la somme algébrique (ou vectorielle) des spectres partiels des atomes A, des atomes B, etc... On peut décomposer le spectre total $F(\vec{R})$ en "contributions" des différents atomes.

$$F(\vec{R}) = F_A(\vec{R}) + F_B(\vec{R}) + \ldots \quad \text{(voir fig. 21)}$$

<u>Multiplication par un facteur</u> :

La propriété précédente permet d'établir aisément que si :

$$f(r) = Kf_1(r)$$
$$F(R) = KF_1(R)$$

C - CHANGEMENTS D'UNITÉS SUR LES AXES

Soit une fonction à une dimension f(x). Adoptons une autre unité de mesure, a_o : la nouvelle mesure x' est telle que $x = x'a_o$

$$f(x) = f(x'a_o) = f'(x')$$

$$F(X) = \int^{\infty} f(x'a_o)\, e^{i2\pi x' a_o X}\, dx$$

ou encore en remarquant que $dx = a_o\, dx'$

(29) $$F(X) = a_o \int^{\infty} f(x'a_o)\, e^{i2\pi x' a_o X}\, dx'$$

Pour retrouver la forme normale d'une transformée de Fourier, il nous faut changer notre unité de mesure réciproque et poser $X' = a_o X$, c'est-à-dire que l'unité de mesure réciproque doit être $A_o = \frac{1}{a_o}$. Dans ces conditions on pourra écrire :

$$F'(X') = a_o \int^{\infty} f'(x')\, e^{i2\pi x' X'}\, dx'$$

<u>si l'on adopte une unité a_o fois plus grande dans l'espace réel, il nous faut adopter une unité a_o fois plus petite dans l'espace réciproque.</u>

Ou encore lorsque l'on compare f(x) à la même fonction f(x) <u>a_o fois plus étendue</u> en abscisses, la T.F. F(X) est <u>a_o fois moins étendue</u> en abscisses que F(X), et ses ordonnées sont a_o fois plus fortes : (voir exemple fig. 17).

Ce théorème se généralise à deux et à trois dimensions :

A deux dimensions (espace "rectangulaire")

si $f(x, y) \equiv f'(x'y')$, avec $x' = x_o x \quad y' = y_o y$,

$$F'(X'Y') \equiv s_o\, F(XY) \quad \text{avec} \quad X' = \frac{X}{X_o} \quad Y' = \frac{Y}{Y_o} \quad \text{et} \quad s_o = x_o \wedge y_o$$

(surface du parallélogramme unitaire).

A trois dimensions (espace "orthorhombique") :

$$\text{si } f(xyz) \equiv f'(x'y'z') \quad \text{avec } x' = x_0 x \quad y' = y_0 y \quad z' = z_0 z$$

$$F'(X'Y'Z') = v_0 F(XYZ) \quad \text{avec } X' = \frac{X}{X_0} \quad Y' = \frac{Y}{Y_0} \quad Z' = \frac{Z}{Z_0} \quad \text{et } v_0 = (\vec{x}_0 \wedge \vec{y}_0).\vec{z}_0$$

(volume du parallélépipède unitaire).

On peut enfin généraliser à un système d'axes quelconques et non rectangulaires entre eux (espace "triclinique") - voir fig. 8.

Les relations de Fourier s'écrivent dans le système cartésien (cubique) (5) :

$$F(XYZ) = \iiint_{-\infty}^{+\infty} f(xyz)\, e^{i2\pi(xX+yY+zZ)}\, dx\, dy\, dz$$

$$f(xyz) = \iiint_{-\infty}^{+\infty} F(XYZ)\, e^{-i2\pi(xX+yY+zZ)}\, dx\, dy\, dz$$

Supposons que nous déformions l'espace et la fonction f(xyz) qu'il contient (espace triclinique(6) par exemple). Nous déformerons l'espace réciproque de façon à conserver la même forme aux relations de Fourier : les axes de <u>l'espace réciproque</u> seront :

X perpendiculaire au plan yz

Y perpendiculaire au plan zx

Z perpendiculaire au plan xy

et les unités, sur ces axes réciproques, seront définies par :

$$\vec{X}_0 \vec{x}_0 = 1, \quad \vec{Y}_0 \vec{y}_0 = 1, \quad \vec{Z}_0 \vec{z}_0 = 1 \quad \text{(produits scalaires).}$$

Dans ces conditions les relations deviennent :

$$(30) \qquad F(XYZ) = v_0 \iiint_{-\infty}^{+\infty} f(xyz)\, e^{i2\pi(xX+yY+zZ)}\, dx\, dy\, dz$$

où v_0 est le volume unitaire de l'espace réel : $v_0 = \vec{x}_0 \wedge \vec{y}_0 \cdot \vec{z}_0$

$$(31) \qquad f(xyz) = V_0 \iiint_{-\infty}^{+\infty} f(xyz)\, e^{-i2\pi(xX+yY+zZ)}\, dX\, dY\, dZ$$

où V_0 est le volume unitaire de l'espace réciproque. D'ailleurs on démontre que $V_0 = \frac{1}{v_0}$. (Voir à réseau réciproque livre I et annexe I dans ce livre.

---

(5) trois axes rectangulaires ($\alpha = \beta = \gamma = 90°$) et unités d'axes égales ($x_0 = y_0 = z_0$)

(6) trois axes quelconques ($\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$) et unités d'axes quelconques ($x_0 \neq y_0 \neq z_0$).

D - CHANGEMENTS D'ORIGINE ET TRANSLATIONS

Soit $f(x) = f_1(x')$ avec $x' = x + a$

$f_1(x')$ est rapportée à une origine O_1, $f(x)$ à une origine O décalée de $-a$. Le problème serait le même si, au lieu de décaler l'origine de $-a$, on décalait la fonction de $+a$.

La transformée ne change pas, en module (amplitude) mais est affectée d'une phase $\varphi = 2\pi\, aX$ proportionnelle à l'abscisse X.

En effet :
$$F_1(X) = \int^{\infty} f_1(x')\, e^{i2\pi x'X}\, dx$$
$$= \int^{\infty} f_1(x+a)\, e^{i2\pi(x+a)X}\, dx$$
$$= \int^{\infty} f(x)\, e^{i2\pi xX}\, dx \,.\, e^{i2\pi aX}$$

$$(32) \qquad F_1(X) = F(X)\, e^{i2\pi aX}$$

On dit encore que F(X) subit, dans l'espace complexe, une "torsion hélicoïdale" de pas $\frac{1}{a}$ (voir fig. 10 et 11).

Ceci se généralise : à deux dimensions par exemple :

$$f(x, y) = f(x'y') \quad \text{avec } x' = x + a \quad y' = y + b$$
$$F_1(X, Y) = F(XY)\, e^{i2\pi(aX+bY)}$$

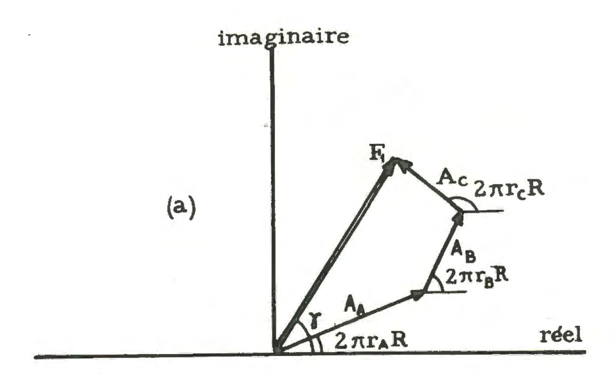
<u>Conséquence</u> : Si deux fonctions $f_1(x)$ et $f_2(x)$ sont symétriques par rapport à l'origine $f_2(x) = f_1(-x)$ et dérivent de la même fonction f (x) par translations $-a$ et $+a$, la transformée totale est multipliée par $2 \cos 2\pi\, aX$.

$$F(X) = F_0(X)\, e^{i2\pi aX} + F_0(X)\, e^{-i2\pi aX} = F_0(X)\,(e^{i2\pi aX} + e^{-i2\pi aX})$$

$$(33) \qquad F(X) = 2\, F_0(X) \cos 2\pi\, aX$$

F(X) est donc réelle (signe + ou signe -). Il n'y a pas de partie complexe : sa phase est O (signe +) ou π (signe -), mais il ne peut y avoir de phases intermédiaires (voir fig. 12 et 14).

<u>Si une fonction f(x) est symétrique, sa transformée est réelle.</u>



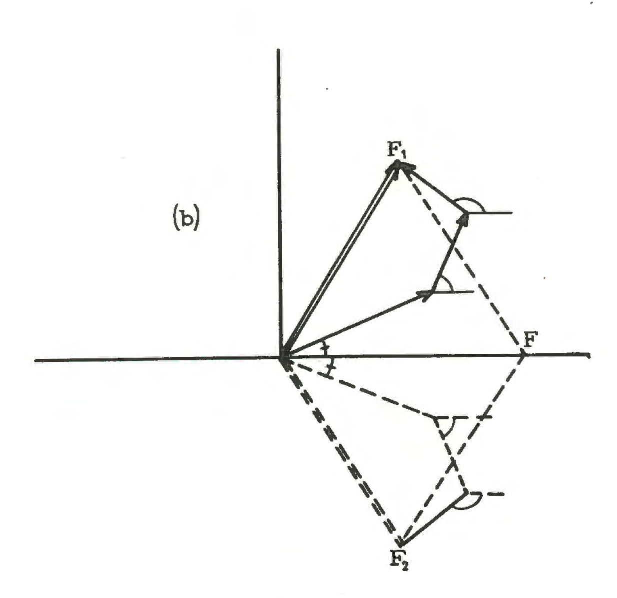


Fig. 21

a) Amplitude résultante diffractée par 3 atomes A, B, C, dans la direction $\vec{R} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$.

Les positions dans l'espace des 3 atomes, sont données par les vecteurs $\vec{r}_A$ $\vec{r}_B$ $\vec{r}_C$.

Les amplitudes composantes dues à chaque atome sont représentées par les vecteurs A_a A_b A_c, dont les phases sont $2\pi \vec{r}_A \vec{R}$, $2\pi \vec{r}_B \vec{R}$, $2\pi \vec{r}_C \vec{R}$. La résultante présente une valeur complexe (phase γ).

b) Amplitude résultante diffractée par 6 atomes (2A + 2B +2C) symétriques deux à deux par rapport à l'origine.

La résultante $F = F_1 + F_2$ a une valeur réelle (phase $K\pi$) : ici elle est positive.



Si une fonction f(x) est dissymétrique, sa transformée est complexe.

Si une fonction est antisymétrique (ex.: fig. 13) sa transformée est imaginaire.

Application aux structures cristallines : $A_Z(R)$ est la T. F. (réelle) de la fonction atomique $a_Z(r)$ d'un atome d'espèce Z placé à l'origine, la T. F. (complexe) de ce même atome placé à la distance $\vec{r}_j$ de l'origine est :

$$[A_Z(R)]_j = A_Z(R)\, e^{i2\pi \vec{r}_j \vec{R}} = A_Z(R)\, e^{i2\pi(x_jX+y_jY+z_jZ)}$$

Si nous considérons une structure cristalline comme la somme de la structure A_1 (formée par les atomes d'espèce A_1 considérés isolément), de la structure A_2 (des atomes A_2), de la structure A_3, etc... et si les coordonnées de A_1 sont $x_1 y_1 z_1$, celles de A_2, $x_2 y_2 z_2$, etc... l'amplitude diffractée pour l'ensemble de la structure sera la résultante. (fig.21a).

$$(34) \quad F(R) = \Sigma_j\, A_Z(R)\, e^{i2\pi(x_jX+y_jY+z_jZ)} \qquad \text{(voir p. 30)}$$

$$F(XYZ) = A_1(R)\, e^{i2\pi(x_1X+y_1Y+z_1Z)} + A_2(R)\, e^{i2\pi(x_2X+y_2Y+z_2Z)} + A_3(R)\, e^{i2\pi(x_3X+y_3Y+z_3Z)} + \ldots$$

Si les atomes de chaque sorte sont symétriques par rapport à un centre de symétrie situé à l'origine (structure centrosymétrique)

$$\begin{aligned} F(xyz) &= 2\, A_1(R) \cos 2\pi\, (x_1X + y_1Y + z_1Z) \\ &+ 2\, A_2(R) \cos 2\pi\, (x_2X + y_2Y + z_2Z) \\ &+ 2\, A_3(R) \cos 2\pi\, (x_3X + y_3Y + z_3Z) \\ &= 2\, \Sigma_j\, A_j(R) \cos 2\pi\, (x_jX + y_jY + z_jZ) \quad \text{(fig.21b)} \end{aligned}$$

Ce sont les formules des facteurs de structure de Bragg (voir p. 51).

SPECTRES DES RÉSEAUX

ANALYSE MATHÉMATIQUE DES SPECTRES DES RÉSEAUX

CHAPITRE VI

PROPRIÉTÉS DES TRANSFORMÉES DES FONCTIONS PÉRIODIQUES (analyse harmonique)

A - LA TRANSFORMÉE D'UNE FONCTION MONOPÉRIODIQUE

C'est une "distribution monopériodique de masses" dont la période est l'inverse de celle de la fonction périodique et l'amplitude proportionnelle à celle du motif de cette fonction.

Soit g(x) une fonction périodique dont f(x) est le "motif".

Le motif f(x) est la fonction définie dans l'intervalle d'une période a; cette fonction devient nulle en dehors de l'intervalle $\left< -\frac{a}{2}, +\frac{a}{2} \right>$ ou, si l'on exprime x en unité de longueur a, en dehors de l'intervalle $\left< -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right>$. g(x) s'exprime alors comme une somme de f(x) décalées d'une période les unes par rapport aux autres.

$$g(x) = f(x) + \left[f(x+1) + f(x-1) \right] + \ldots \left[f(x+h) + f(x-h) \right] = \sum_{h=-\infty}^{+\infty} f(x+h)$$

h représente les nombres entiers positifs et négatifs.

Nous appliquons les théorèmes sur la somme et sur les translations :

$$G(X) = \sum_{h=0}^{+\infty} F(X) \left(e^{i2\pi hX} + e^{-i2\pi hX} \right) = 2\, F(X) \sum_{h=0}^{+\infty} \cos 2\pi\, hX$$

Or on sait que $\sum_{-\infty}^{+\infty} \cos 2\pi\, hX = 0$ si X est quelconque

mais que $\sum_{-\infty}^{+\infty} \cos 2\pi\, hX = N$ si X est un nombre entier.

N représente le nombre (théoriquement infini, pratiquement très grand) de motifs juxtaposés. Comme x est exprimé en unités a, X est évidemment exprimé en unités réciproques $A = \frac{1}{a}$, inverses de la période de g(x) (voir p. 41).

G(X) est donc nul partout, sauf pour X = p (nombre entier, quelconque, positif ou négatif) : il prend alors la valeur NF(X) de la transformée du motif, pour cette valeur entière de X.

La transformée est formée de masses G(p) = NF(p) à égales distances les unes des autres.

La transformée du motif F(X) est donnée par la formule :

$$F(X) = a \int_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} f(x)\, e^{i2\pi xX}\, dx$$

puisque f(x) est nulle en dehors de l'intervalle $\langle -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \rangle$

L'expression qui donne G(p) (spectre d'ordre p) est :

(35) $$G(p) = Na \int_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} f(x)\, e^{i2\pi px}\, dx$$

réciproquement :

(36) $$g(x) = \frac{1}{a} \sum_{-\infty}^{-\infty} G(p)\, e^{-i2\pi px}$$

Trouver les facteurs G(p) d'une fonction périodique g(x) c'est faire l'analyse harmonique de cette fonction.

Recalculer la fonction g(x), connaissant les facteurs G(p) c'est faire la synthèse harmonique de cette fonction.

a) Application : spectre du réseau des opticiens

Le réseau est formé de fenêtres d'épaisseur b, répétées tous les intervalles a.

Prenons un exemple concret : a = 100λ (λ longueur d'onde pour la raie D du sodium.)

Supposons que $b = \frac{6}{10} a$. Le motif de la "fonction transparence" est la "fonction - cran": f(x) = 1 dans l'intervalle $\langle -\frac{3}{10}, +\frac{3}{10} \rangle$, nulle en dehors de cet intervalle.

La transformée, écrite en unité d'abscisses réciproques $\frac{1}{a}$ est :

$$F(X) = 0,6 \frac{\sin 0,6\pi X}{0,6\pi X}$$

La transformée du réseau, c'est-à-dire l'amplitude diffractée dans la direction définie par $|\vec{X}| = \frac{2 \sin\theta}{\lambda}$, est :

$G(X) = N\,F(X)$ pour X = p entier (p unités X_o, soit $\frac{p}{a}$)

$G(X) = 0$ pour toute autre valeur.

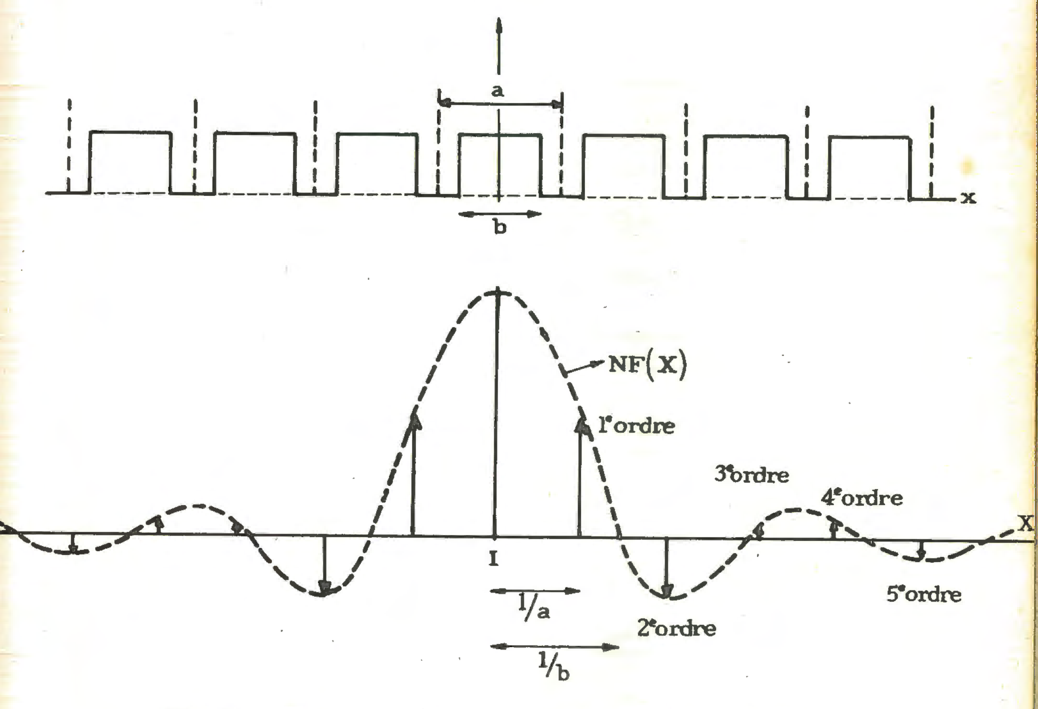


Fig. 22.- Explication du spectre du réseau des opticiens

On a supposé, pour simplifier, que la transparence peut se représenter par une fonction-cran (ce n'est qu'une approximation). Les spectres (des raies d'ordre 1 - 2 - 3 etc.) sont représentés en amplitude et en position par les flèches.

Les différents ordres (p = 1, p = 2, etc...) sont caractérisés par des amplitudes différentes, en accord de phases ou en opposition de phases avec la vibration diffusée sur le faisceau direct.

X = 1, en unités $\frac{1}{a}$, veut dire $\frac{2 \sin\theta}{\lambda} = \frac{1}{100\lambda}$; d'où : $\sin\theta = \frac{1}{200}$ pour le premier ordre.

B - LA TRANSFORMÉE D'UNE FONCTION TRIPÉRIODIQUE

C'est une répartition tripériodique de masses, placées sur le réseau réciproque de la fonction tripériodique.

Soit $g(x,y,z)$ une fonction tripériodique de périodes a, b, c. Soit $f(x,y,z)$ la fonction du motif, définie à l'intérieur du parallélépipède a, b, c nulle en dehors de ce parallélépipède (ou maille).

On exprimera x, y, z en unités a (pour x), b (pour y), c (pour z). (7) Ainsi on pourra dire que le motif est défini à l'intérieur du parallélépipède : 1 suivant x, 1 suivant y, 1 suivant z.

$g(xyz) = f(xyz) + f[(x+1)\,y\,z] + f[(x-1)\,y\,z]$	100	$\bar{1}00$ (8)
$+ f[x(y+1)\,z] + f[x(y-1)\,z]$	010	$0\bar{1}0$
$+ f[x\,y(z+1)] + f[xy(z-1)]$	001	$00\bar{1}$
$+ f[(x+1)(y+1)\,z] + f[(x+1)(y-1)\,z]$	110	$1\bar{1}0$
$+ f[(x-1)(y+1)\,z] + f[(x-1)(y-1)\,z]$	$\bar{1}10$	$\bar{1}\bar{1}0$
$+ f((x+1)(y+1)(z+1)) + f((x-1)(y+1)(z+1))$	111	$\bar{1}11$
+ etc ...	etc ...	

$$g(xyz) = \sum_h \sum_k \sum_{\ell=-\infty}^{+\infty} f\,[(x+h),\ (y+k),\ (z+l)]$$

$h\,k\,\ell$ représentent les coordonnées des nœuds du réseau tripériodique de la fonction g.

$G(XYZ)$, exprimé en fonction des coordonnées réciproques (voir p. 21 et réseau réciproque : livre I), c'est-à-dire en unités:

$A = \dfrac{1}{d_{100}}$ suivant l'axe des X perpendiculaires au plan yz du cristal

$B = \dfrac{1}{d_{010}}$ " " " Y " " " zx " "

$C = \dfrac{1}{d_{001}}$ " " " Z " " " xy " "

sera donné par :

$$G(XYZ) = 2\,F(XYZ) \sum_{h=0} \sum_{k=0} \sum_{\ell=0}^{\infty} \cos 2\pi\,(hX + kY + \ell Z)$$

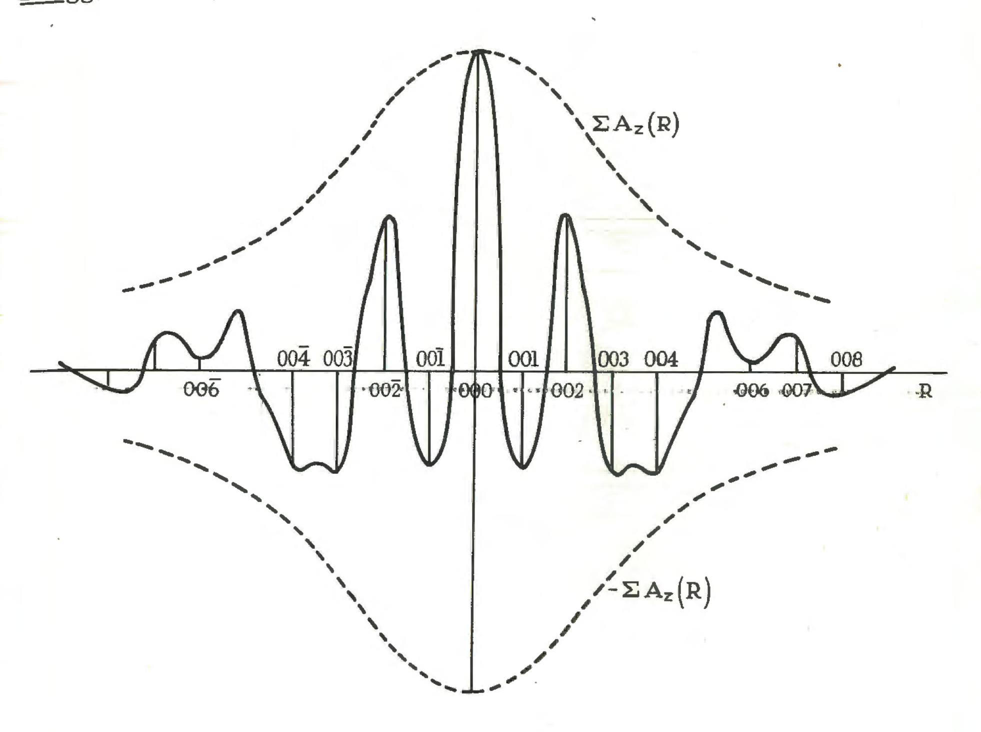
(7) On exprime les unités x_o, y_o, z_o sur les axes cristallographiques, par les symboles a b c; on peut les exprimer également par les symboles n_{100}, n_{010}, n_{001}.

(8) Symboles des translations employées sur la même ligne dans la formule de $g(xyz)$.

$G(XYZ)$ sera donc nul partout, sauf pour les valeurs simultanément entières de X, Y, Z : $X = p$ $Y = q$ $Z = r$.

C'est-à-dire sur les nœuds du réseau réciproque du réseau de la fonction primitive $g(xyz)$.

Application : Spectre d'un cristal, facteurs de structure de Bragg.



La courbe en pointillé représente les valeurs maxima et minima que peuvent prendre les facteurs de structure. La courbe en trait plein, la transformée du motif. Les barres verticales, les masses lumineuses ou amplitudes des taches de diffraction de la structure périodique.

La densité électronique à l'intérieur du cristal est une fonction tripériodique $g(xyz)$ de périodes n_{100}, n_{010}, n_{001} (définissant son réseau de Bravais). Le motif $f(xyz)$ est le remplissage électronique formé par les atomes enfermés dans une maille (9). Le réseau réciproque du réseau de Bravais a été défini (livre I et p. 24, p. 50 et fig. 8).

En un nœud p q r du réseau, l'amplitude est :

$$G(pqr) = 2\,N\,F\,(pqr)$$

(9) $f(xyz)$ est proportionnel à la densité électronique (voir p. 11).

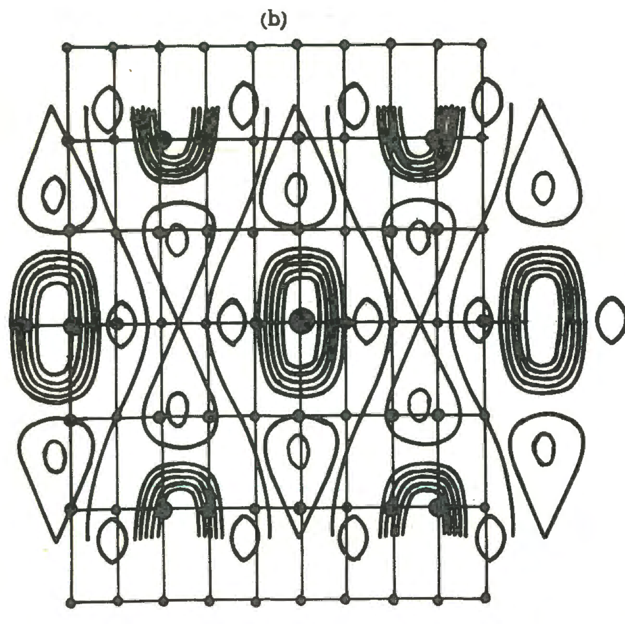
b

a

motif de masses ponctuelles

(a)

(b)



Les courbes de niveau représentent la T.F du motif.le réseau réciproque lui est superposé. Les noeuds du réseau réciproque portent des facteurs de structure F(pqo) proportionnels à la valeur de la T.F.

Fig. 23b

a) Un motif atomique et sa répétition suivant un réseau a b.
b) La transformée de Fourier du motif isolé (courbes de niveaux)

Les points aux nœuds du réseau réciproque sont les taches de diffraction de la structure. L'amplitude de ces taches est proportionnelle au diamètre des noeuds.

Les courbes de niveau représentent la T.F. du motif.
Le réseau réciproque lui est superposé.
Les noeuds du réseau réciproque portent des facteurs
de structure F (pqo) proportionnels à la valeur de la T.F.

2N est le nombre total des mailles du cristal; il est pratiquement infini. F(pqr) est la valeur que prend la transformée du motif pour les valeurs entières p q r qui sont les coordonnées des nœuds du réseau réciproque du cristal. Le spectre est formé de masses tripériodiques G(pqr). En dehors des nœuds du réseau réciproque son amplitude est nulle.

Si d_{100} = 5 Å la tache de 1er ordre suivant X se produira pour $\frac{2 \sin \theta}{\lambda} = X = 1$ en unité réciproque $\frac{1}{d_{100}}$, par conséquent pour :

$$\frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{5} \quad \text{et} \quad \sin \theta = \frac{1}{10}$$

Les F(pqr) sont les facteurs de structure de Bragg.

Comme précédemment :

$$(37) \qquad F(pqr) = v_0 \iiint_0^1 f(xyz)\, e^{i2\pi(px+qy+rz)}\, dx\, dy\, dz$$

réciproquement

$$(38) \qquad g(xyz) = \frac{2N}{V_0} \sum_p \sum_q \sum_r F(pqr)\, e^{-i2\pi(px+qy+rz)}$$

La densité électronique de la structure cristalline est donnée par la série de Fourier à trois dimensions, dont les coefficients sont les facteurs de structure de Bragg.

On écrit encore :

$$f(xyz) = V_0 \sum_p \sum_q \sum_r F(pqr)\, e^{-i2\pi(px+qy+rz)}$$

V_0 = volume de la maille réciproque ($V_0 = \frac{1}{v_0}$, si v_0 est le volume de la maille cristalline).

C - LOI DE BRAGG. REPRÉSENTATION GÉOMÉTRIQUE

Figurons maintenant la sphère d'Ewald, de rayon $1/\lambda$, le cristal en c avec les orientations x, y, z de ses rangées principales, le réseau réciproque en I, avec ses axes X, Y, Z perpendiculaires aux plans principaux du cristal. Pour une position donnée du cristal, seuls donnent lieu à un rayon diffracté les nœuds p q r du réseau réciproque qui sont placés sur la sphère d'Ewald : par exemple le nœud P. $\overrightarrow{IP}$ est par définition la distance nodale réciproque $\overrightarrow{N}(pqr)$.

On a alors la relation $|\vec{N}_{(pqr)}| = |\vec{IP}| = \frac{2 \sin\theta}{\lambda}$

et comme $N(pqr) = \frac{1}{d(pqr)}$:

$$\frac{2 \sin\theta}{\lambda} = \frac{1}{d(pqr)}$$

C'est la relation de Bragg :

(39) $$2\, d(pqr) \sin\theta = \lambda$$

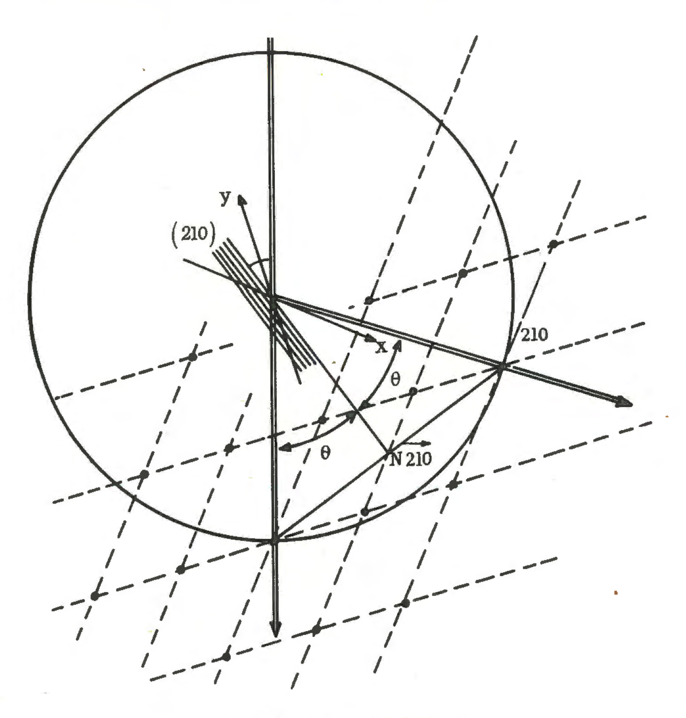


Fig. 24.- Loi de Bragg

Démonstration rigoureuse : le cristal en C ; les plans réticulaires (210) ont été représentés à une échelle considérable.

$\vec{N}_{210}$ est normale aux plans (210)

La loi de Bragg a été énoncée de la façon suivante :

Lorsqu'un cristal donne un rayon diffracté, tout se passe comme si les plans (pqr) du réseau de Bravais jouaient le rôle de plans réflecteurs, mais il n'y a "réflexion" que si la condition de Bragg est réalisée.

$$2\, d(pqr) \sin\theta = K\lambda$$

K : nombre entier correspond à l'ordre de réflexion.

La démonstration qui en a été donnée repose sur l'hypothèse de la réalité physique des plans réticulaires - (nous savons que ce n'est qu'un schéma géométrique, comme le réseau lui-même). Ce qui permet de comparer le cristal à un empilement régulier de glaces semi-transparentes.

Chaque plan réfléchit une faible partie de la lumière et en laisse passer la plus grande partie : il y aura maximum de lumière réfléchie chaque fois qu'il y aura accord de phase entre les rayons réfléchis par les plans successifs. La différence de marche entre deux rayons réfléchis par 2 plans successifs étant $2\, d(pqr) \sin\theta$, la condition pour qu'il y ait maximum lumineux est :

$$2\, d(pqr) \sin\theta_1 = \lambda$$

C'est la réflexion de 1er ordre :

$$\text{ou } 2\, d_{pqr} \sin\theta_2 = 2\lambda$$

C'est la réflexion de 2e ordre, etc...

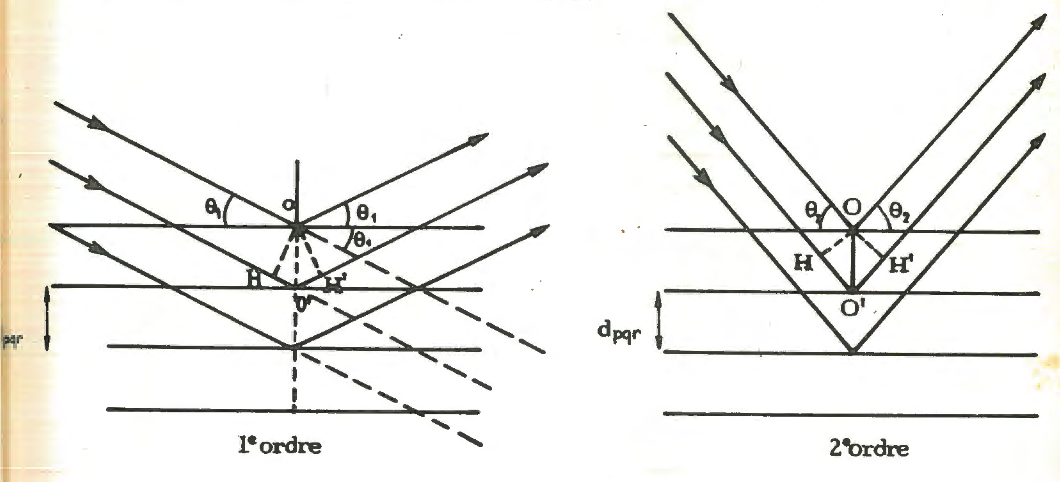


Fig. 25.- Loi de Bragg

Démonstration classique

$O'H' = HO' = d_{pqr} \sin\theta$

$HO' + O'H' = 2\, d_{pqr} \sin\theta_1 = \lambda$ (1er ordre)

$HO' + O'H' = 2\, d_{pqr} \sin\theta_2 = 2\lambda$ (2e ordre)

En supposant que le nombre des plans réflecteurs est pratiquement infini, on démontre que l'amplitude diffractée sous des angles différents de θ_1, θ_2, etc... est pratiquement nulle.

Revenons à la fig. 24 : lorsqu'un noeud pqr se trouve sur la sphère d'Ewald, la condition de Bragg est réalisée pour le plan (pqr) : le "plan réflecteur" (pqr) est le plan bissecteur du rayon direct CI et du rayon diffracté CP.

D - PRINCIPES POUR L'OBSERVATION DU SPECTRE D'UN CRISTAL

Pour une position donnée du cristal, on ne peut observer que les diffractions correspondant aux nœuds réciproques situés sur la sphère d'Ewald. A certaines positions du cristal, ne correspond aucune diffraction. Si on veut les observer toutes, il est nécessaire de faire tourner le cristal : le cristal tournant autour de C, le réseau polaire tourne du même angle autour de I. Les nœuds passent à tour de rôle sur la sphère d'Ewald : Chaque fois qu'un nœud pqr coïncide avec la sphère, les conditions de Bragg sont réalisées pour les plans cristallins de notation (pqr), et on observe le rayon diffracté (ou "réfléchi") par ces plans.

Le spectre théorique du cristal s'étend indéfiniment dans les 3 directions de l'espace réciproque : il y a une infinité de plans réticulaires dans le cristal.

En faisant tourner le cristal (en faisant tourner le réseau réciproque autour de I), on ne peut faire apparaître que les nœuds qui couperont la sphère d'Ewald. Celle-ci a un rayon de $1/\lambda$, les seuls nœuds susceptibles de donner un rayon diffracté sont ceux qui correspondent à une distance nodale réciproque N (pqr) plus petite que le diamètre $2/\lambda$ de la sphère.

La condition $N(pqr) \leqslant \frac{2}{\lambda}$

se traduit dans l'espace cristallin par : $d(pqr) \geqslant \frac{\lambda}{2}$

Ainsi les seuls plans cristallins capables de diffracter les rayons X de longueur d'onde λ sont ceux dont la distance réticulaire est supérieure à $\frac{1}{2}\lambda$.

Si l'on veut faire diffracter d'autres plans réticulaires, il faut employer une radiation X plus courte (remplacer l'anticathode de cuivre par une au molybdène).

Revenons au spectre de la figure 25 au lieu de considérer que le réseau réciproque tourne autour de I (et le cristal autour de C), la sphère d'Ewald (et le faisceau de rayons X) étant immobiles, supposons que le réseau réciproque soit immobile et que la sphère d'Ewald tourne autour de I, en sens inverse (10)

La sphère balayera l'espace réciproque contenu dans une sphère de centre I, et de rayon $2/\lambda$.

Le spectre visible est formé par la partie du réseau réciproque à l'intérieur de cette sphère. Si nous employons une radiation de plus courte longueur d'onde la sphère $2/\lambda$ sera plus grande et le spectre visible plus étendu.

Cette sphère de rayon $2/\lambda$ est appelée sphère de résolution. (voir p.32). Elle limite à $\lambda/2$ le pouvoir séparateur théorique des rayons X.

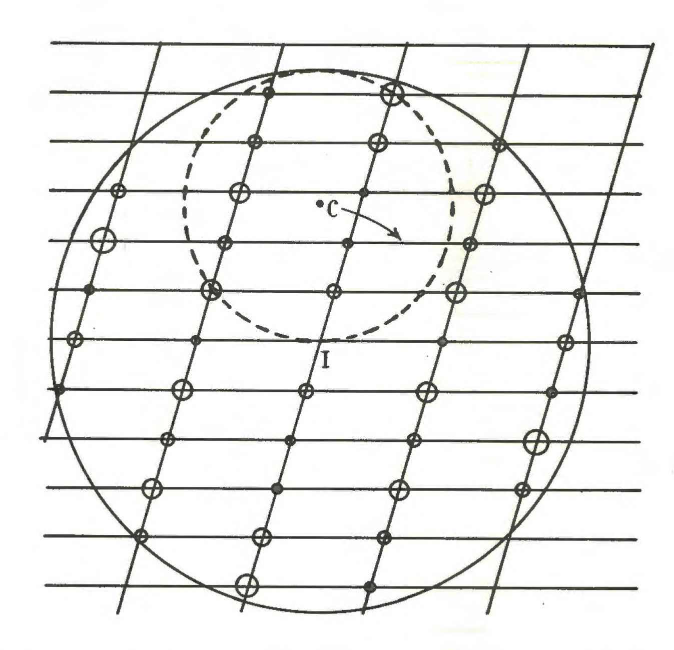


Fig. 26.- Limitation du spectre par la sphère de résolution

En pointillé, la sphère d'Ewald de rayon $\frac{1}{\lambda}$; C représente la position du cristal ; en traits pleins, la sphère de résolution de l'espace réciproque, elle est engendrée par la sphère d'Ewald tournant autour de I.

(10) Comme si le cristal décrivait, par translation, un cercle de rayon $1/\lambda$ autour de I, la source des rayons X suivant le mouvement du cristal.

CHAPITRE VII

PROPRIÉTÉS DES TRANSFORMÉES DE FOURIER (suite) PROJECTIONS ET SECTIONS PLANES

1 - T.F. DE LA SECTION DE LA FONCTION F (XYZ) PAR UN PLAN ((pqr)) RÉCIPROQUE PASSANT PAR L'ORIGINE

C'est la projection de la fonction f(xyz), parallèlement à la rangée [pqr] et par conséquent sur un plan parallèle à ((pqr)).

Nous allons démontrer ce théorème pour un plan réciproque ((001)) (plan des XY). Un changement d'axes nous permettra ensuite de généraliser à n'importe quel plan.

Equation de la section passant par l'origine Z = O : F(XYO)

$$(40) \qquad F(XYO) = v_0 \iiint_{-\infty}^{+\infty} f(xyz)\, e^{i2\pi(xX+yY)}\, dx\, dy\, dz$$

$$= v_0 \iint_{-\infty}^{+\infty} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} f(xyz)\, dz\right] e^{i2\pi(xX+yY)}\, dx\, dy$$

$\left[\int_{-\infty}^{+\infty} f(xyz)\, dz\right]$ représente la projection de f(xyz) parallèlement à la rangée [001].

Cette projection est la T.F. à 2 dimensions de F(XYO).

<u>Application</u> : Il est plus facile de faire une transformation de Fourier à 2 dimensions qu'une transformation de Fourier à 3 dimensions. Aussi les cristallographes préfèrent généralement décomposer le problème de la détermination de la structure cristalline (qui se pose en 3 dimensions) en problèmes de détermination de 2 ou 3 projections de la structure cristalline sur les plans principaux.

Les nœuds situés sur un plan réticulaire réciproque passant par l'origine constituent une section plane de l'espace réciproque,

par exemple les nœuds de notation pqo sont situés sur la section plane $((001))_o$. Sa T.F. est la projection parallèlement à l'axe cristallin [001] de la structure : $\int^{\infty} f(xyz)\,dz$. La formule réciproque de la précédente nous donne :

$$z_o \int^{+} f(xyz)\,dz = \frac{1}{s_o} \sum_p \sum_q F(pqo)\, e^{-i2\pi(px+qy)} \qquad (41)$$

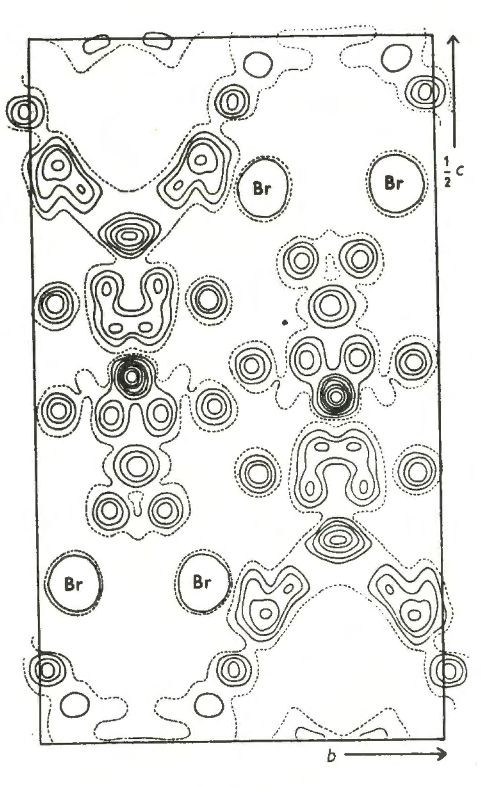


Fig. 27

La transformée du plan réciproque contenant les taches oqr est la projection de la structure sur le plan perpendiculaire à x.
(d'après W. Cochran, Acta crystall. 1952, p. 635).

Le nombre des termes de la série de Fourier à 2 dimensions ne dépasse pas généralement une centaine ou deux. Ils correspondent aux taches "réfléchies" sur les plans cristallins (pqo) de la "zone" [001] . Celui d'une série à 3 dimensions (la totalité des plans réflecteurs du cristal) peut être de 5 à 10 fois plus grand - et il y a une variable de plus. Les calculs à 3 dimensions sont donc beaucoup plus longs et ne peuvent être tentés qu'avec une machine à calculer perfectionnée (calculateurs électroniques).

2 - T.F. DE LA SECTION DE LA FONCTION F (XYZ) PAR UN PLAN RÉCIPROQUE ((pqr)) NE PASSANT PAS PAR L'ORIGINE

C'est la projection, parallèlement à [pqr] , de la fonction f(xyz), à laquelle on a affecté une "torsion hélicoïdale" dans le sens de la rangée [pqr] (phase proportionnelle à la distance le long de [pqr]).

$$F(XYZ_o) = v_o \iiint^{\infty} f(xyz)\, e^{i2\pi(xX+yY+zZ_o)}\, dx\,dy\,dz$$

$$= s_o \iint_{-\infty}^{+\infty} \left[z_o \int_{-\infty}^{+\infty} f(xyz)\, e^{i2\pi z Z_o}\, dz \right] e^{i2\pi(xX+yY)}\, dx\,dy \qquad (42)$$

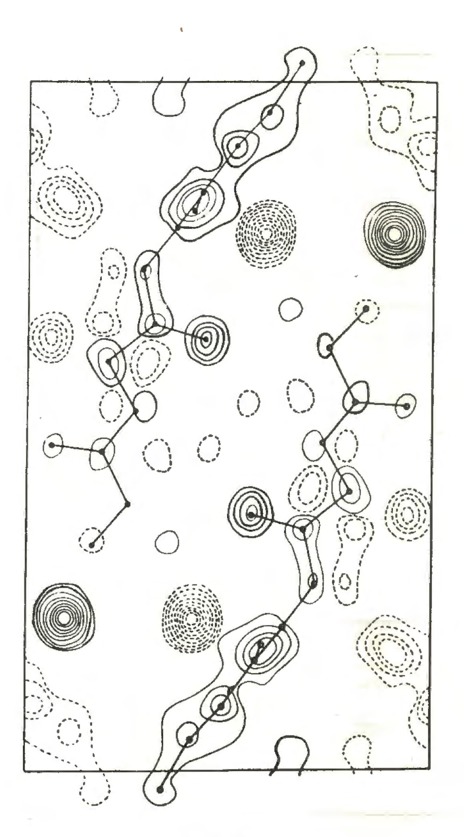


Fig. 28

La transformée des taches réciproques 1 qr + $\bar{1}$ qr est la projection dans la direction x de la structure modulée par la fonction cos 2 πz. Un atome Br et une molécule sont sur le niveau 0 et apparaissent en positif, l'autre atome Br et l'autre molécule sont sur le niveau $\frac{1}{2}$ et apparaissent en négatif.
(d'après W. Cochran)

$\int f(xyz)\, e^{i2\pi z Z_o}\, dz$ représente la projection, parallèlement à la rangée [001] , de f(xyz) affectée d'une phase proportionnelle à z, le coefficient de proportionnalité étant Z_o. C'est ce que nous appellerons une "projection complexe".(projection généralisée des anglais).

Réciproquement :

$$(43) \quad z_o \left[f(xyz) \cdot e^{i2\pi z Z_o} \, dz \right] = \frac{1}{s_o} \iint_{-\infty}^{+\infty} F(XYZ_o)\, e^{-i2\pi(xX+yY)} \, dX\, dY$$

Application : les nœuds de notation pq 1 du plan réciproque ((001)) de rang 1 du spectre d'un cristal ont pour T.F. :

$$z_o \left[f(xyz)\, e^{i2\pi z}\, dz \right] = \frac{1}{s_o} \sum_p \sum_q F(pq1)\, e^{-i2\pi(px+qy)}$$

Les nœuds de notation $pq\bar{1}$ du plan réciproque ((001)) de rang -1 ont pour T.F. :

$$z_o \left[f(xyz)\, e^{-i2\pi z} dz \right] = \frac{1}{s_o} \sum_p \sum_q F(pq\bar{1})\, e^{-i2\pi(px+qy)}$$

Si nous faisons la somme deux à deux des termes jumelés pq1 et $pq\bar{1}$ nous obtenons :

$$(44) \quad 2z_o \left[f(xyz) \cos 2\pi z \, dz \right] = \frac{1}{s_o} \sum_p \sum_q \left[F(pq1) + F(pq\bar{1}) \right] e^{-i2\pi(px+qy)}$$

La T.F. des deux plans réciproques de rangs ± 1 est donc la projection de la structure multipliée par un terme en cosinus, qui fait que les atomes de cotes (z) entières (sur les plans origines) sont positifs, tandis que les atomes de cote 1/2 (à mi-hauteur des mailles) sont négatifs et les atomes de cote 1/4 et 3/4 ont une contribution nulle. Ceci permet de situer approximativement les cotes des atomes qui ne pouvaient se distinguer sur la projection précédente (T.F. des termes pqo). Comparer la fig.28 à la fig.27.

De même si nous couplons les deux plans réciproques ((001)) de rang ± 2, nous obtenons, par la transformation de Fourier, des termes $[F(pq2) + F(pq\bar{2})]$, une projection de la structure où les atomes de cote nulle ou égale à 1/2 sont positifs, 1/4 et 3/4 négatifs et où les atomes de cote $z = \frac{1}{8}, \frac{3}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}$ ont une contribution nulle, etc...

Ces diverses projections complexes permettent d'avoir une bonne idée de la structure dans l'espace.

Le même travail fait sur les projections [100] et [010] permet des recoupements et donne une idée précise de la structure.

Mais on a besoin quelquefois de connaître avec plus de précision un certain détail de la structure, par exemple le plan d'une molécule cyclique.

On opèrera de la même façon, en utilisant le théorème dans le sens réciproque.

Ainsi supposons que l'on veuille obtenir la section de la structure par un plan origine f(xyo) - section par le plan (001) -

$$(45) \quad z_o\, f(xyo) = \frac{1}{s_o} \sum_p \sum_q \left[\sum_r F(pqr) \right] e^{-i2\pi(px+qy)}$$

Le terme entre crochets (coefficients de la série de Fourier à 2 dimensions) représente la somme des amplitudes attachées aux nœuds dont les indices p, q sont communs, et qui ne diffèrent que par les r - c'est-à-dire que l'on fait la synthèse de Fourier des coefficients obtenus en faisant la somme vectorielle de toutes les amplitudes attachées à la rangée parallèle à Z ([[001]]), réciproque, passant par le nœud pqo.

Si la molécule cyclique est parallèle à (001), mais située en cote z_1, nous obtiendrons la section $f(xyz_1)$ en faisant la T.F.

$$(46) \quad z_o\, f(xyz_1) = \frac{1}{s_o} \sum_p \sum_q \left[\sum_r F(pqr)\, e^{-i2\pi r z_1} \right] e^{-i2\pi(px+qy)}$$

Les coefficients de cette série de Fourier en p, q (le terme entre crochets) s'obtiennent en sommant les F(pqr) d'une même rangée, mais en affectant chacune des valeurs F(pqr) d'une phase proportionnelle à z_1 et à r.

On passera au cas général (molécule d'orientation et de cote quelconques) par un changement d'axes.

CHAPITRE VIII

PROPRIÉTÉS DES TRANSFORMÉES DE FOURIER (suite)

A - MULTIPLICATION ET CONVOLUTION (théorème de Parseval)

La T.F. du produit de deux fonctions $p(x) = f_1(x) \cdot f_2(x)$ est le produit de convolution des T.F. de ces fonctions :

$$P(U) = F_1(X) * F_2(X)$$

U est une variable auxiliaire superposée à X, et le produit de convolution est défini, en fonction de cette variable, de la manière suivante :

$$(47) \quad P(U) = \int_{-\infty}^{+\infty} F_1(X) \cdot F_2(U-X)\, dX$$

(le point est le symbole d'un produit simple)

Si U est une valeur de la variable auxiliaire, P(U) représente l'intégrale de tous les produits des valeurs $F_1(X)$ par les valeurs de F_2 pour les abscisses (U-X), symétriques de X par rapport à la valeur $\frac{1}{2}$ U, lorsque X prend toutes les valeurs entre $-\infty$ et $+\infty$ (fig.29a).

$$\text{T.F.} \left\{p(x)\right\} = \int_{-\infty}^{+\infty} [f_1(x) \cdot f_2(x)]\, e^{i2\pi x U}\, dx$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} F_1(X)\, e^{-i2\pi x X}\, dX \right] f_2(x)\, e^{i2\pi x U}\, dx$$

$$= \iint_{-\infty}^{+\infty} [F_1(X)]\, \left[f_2(x)\, e^{i2\pi x (U-X)}\, dx \right] dX$$

$$(48) \qquad P(U) = \int_{-\infty}^{+\infty} [F_1(X) \cdot F_2(U-X)\, dX]$$

La correspondance des espaces étant réciproque, on peut aussi écrire :

si $p(u) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(x) \cdot f_2(u-x)\, dx$ (produit de convolution) $f_1(x) * f_2(x)$)

$P(X) = F_1(X) \cdot F_2(X)$ (produit simple)

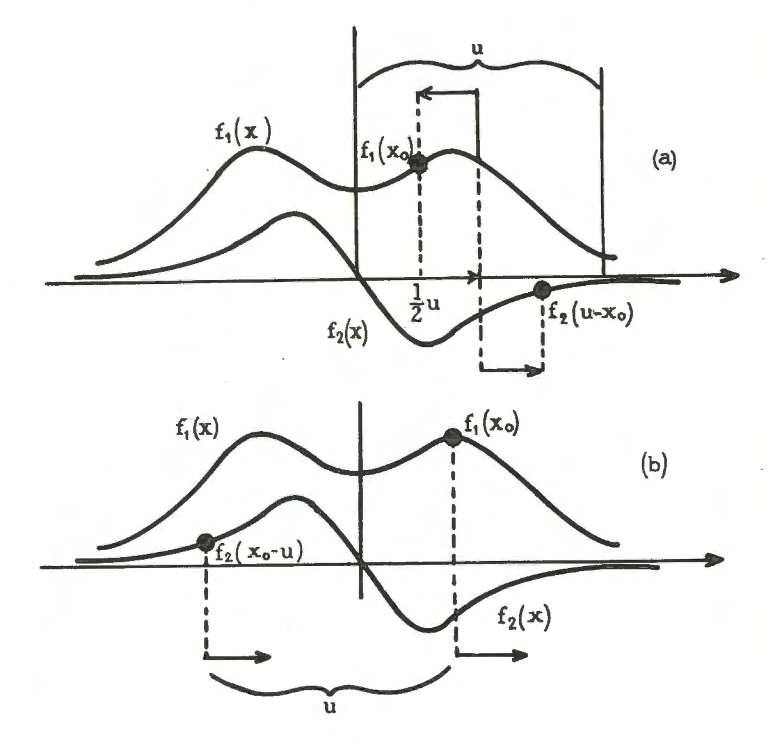


Fig. 29.- Définition des produits de convolution de deux fonctions continues : $f_1(x) * f_2(x)$

a) Définition des facteurs $f_1(x_0)$ et $f_2(u-x_0)$ dans le produit $p(u)$
b) Définition des facteurs $f_1(x_0)$ et $f_2(x_0-u)$ dans le produit $\overline{p}(u)$

Un changement de signe des abscisses sur l'une des fonctions entraîne une nouvelle forme :

si $\overline{p}(x) = f_1(x) \cdot f_2(-x)$ (produit simple)

(49) $\overline{P}(U) = \int_{-\infty}^{+\infty} F_1(X)\, F_2(X-U)\, dX$ (produit de convolution)

et réciproquement :

si $\overline{p}(u) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(x) \cdot f_2(x-u)\, dx$ (produit de convolution)

(50) $\overline{P}(X) = F_1(X) \cdot F_2(-X)$ (produit simple)

La définition d'une convolution telle que $\overline{P}(U)$ est la suivante : Si U est une valeur de la variable auxiliaire, $\overline{P}(U)$ représente l'intégrale de tous les produits de valeur $F_1(X)$ par les valeurs F_2 pour les abscisses décalées de - U par rapport à X. (fig.29b).

Les maxima de cette fonction correspondent aux distances $\vec{U}$ qui séparent deux maxima des fonctions F_1 et F_2.

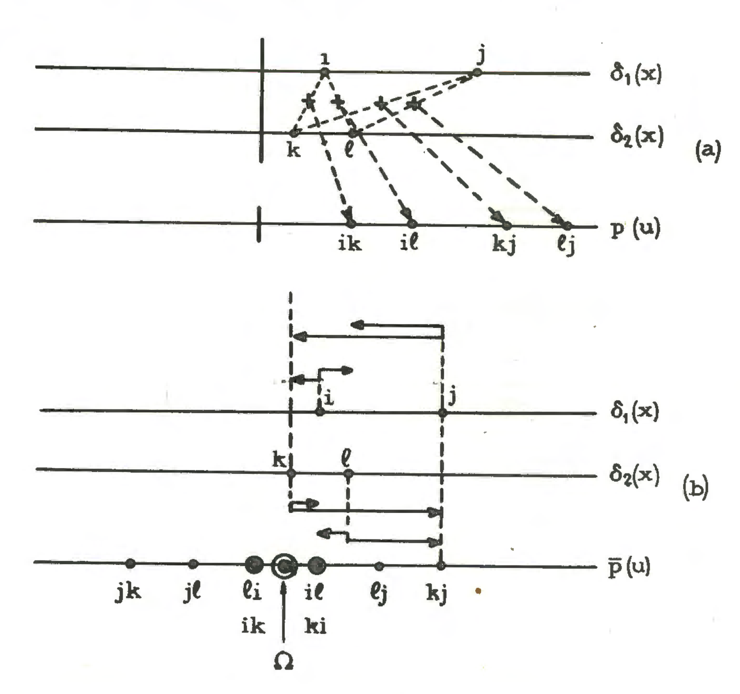


Fig. 30

Définition du produit de convolution de deux distributions de masses égales à 1. Dans ces schémas les distributions $\delta_1(x_j)$ et $\delta_2(x_j)$ sont linéaires (à une dimension) et figurées sur deux horizontales parallèles.

a) Définition du produit de convolution $p(u_{ij})$: les croix placées entre δ_1 et δ_2 sont centres de symétrie entre les masses des deux distributions, la distribution $p(u_{ij})$ reproduit la distribution des croix à une échelle double.
b) Définition du produit de convolution $\overline{p}(u_{ij})$: les flèches horizontales représentent les distances entre les masses des 2 distributions, la distribution $p\ u_{ij}$.

La signification de ces produits de convolution est plus apparente lorsqu'ils s'appliquent non pas à des fonctions continues $F_1(X) * F_2(X)$, mais à des "distributions" discontinues de masses égales $\delta_1(x_j) * \delta_2(x_i)$; les produits de convolution $p(u)$ et $\overline{p}(u)$ sont aussi des distributions de masses car l'intégrale:

$$\int \delta_1(x_j) \cdot \delta_2 \begin{pmatrix} x_j - u \\ u - x_j \end{pmatrix} dx$$

est nul sauf pour les valeurs de u qui font correspondre deux masses prises dans chacune des fonctions. $\overline{p}(u)$ représente des masses dont les distances u à l'origine sont égales aux différences d'abscisses $\pm (x_j - x_i)$ des masses dans les deux distributions. La figure 30 b met en évidence une propriété fondamentale des produits $\overline{p}(u)$: ils ont un centre de symétrie à l'origine.

p(u) représente des masses dont les abscisses u sont le double des abscisses des centres de symétrie qui font correspondre deux masses choisies dans chacune des distributions. (fig.30a).

La définition d'une convolution se généralise facilement à 2 et 3 dimensions :

Si $p(uv) = \iint_{-\infty}^{+\infty} f_1(xy) \cdot f_2(u-x,\ v-y)\, dx\, dy$

(51) $$P(XY) = F_1(XY) \cdot F_2(XY)$$

Si $\overline{p}(uv) = \iint_{-\infty}^{+\infty} f_1(xy) \cdot f_2(x-u,\ y-v)\, dx\, dy$

(52) $$\overline{P}(XY) = F_1(XY) \cdot F_2(-X, -Y)$$

De même :

Si $p(uvw) = \iiint_{-\infty}^{+\infty} f_1(xyz) \cdot f_2(u-x,\ v-y,\ w-z)\, dx\, dy\, dz$

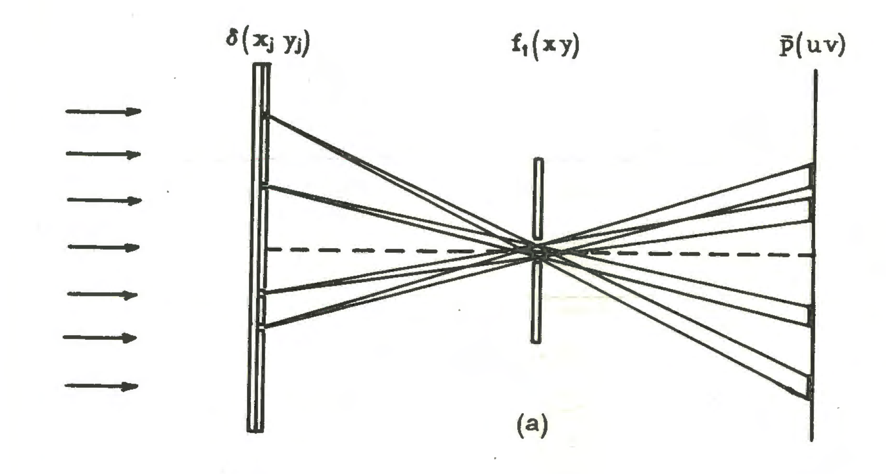
(53) $$P(XYZ) = F_1(XYZ) \cdot F_2(XYZ)$$

Si $\overline{p}(uvw) = \iiint_{-\infty}^{+\infty} f_1(xyz) \cdot f_2(x-u,\ y-v,\ z-w)\, dx\, dy\, dz$

(54) $$P(XYZ) = F_1(XYZ) \cdot F_2(-X, -Y, -Z)$$

B - ANALOGIE OPTIQUE

On comprendra mieux ce que signifie de tels produits de convolution en utilisant une analogie optique : celle du calcul de l'image effective d'un objet vu à travers un instrument. Si l'appareil était parfait, il donnerait une image stigmatique : l'image d'un point serait un point. Aucun appareil d'optique n'est parfait : l'image d'un point n'est pas un point, mais une petite figure que l'on appelle figure de dissipation et qui est caractéristique de l'appareil, dans les conditions de son utilisation. L'image stigmatique étant formée de la juxtaposition de points, l'image effective est formée de la superposition de ces figures de dissipation, elle est donc plus floue.



(b)

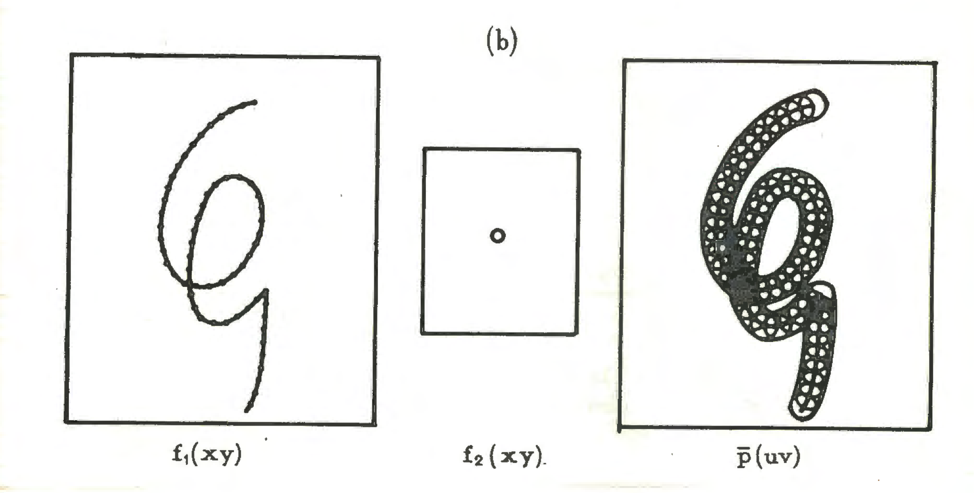


Fig. 31 bis (a et b).- Image stigmatique * figure de dissipation = image effective.

Appelons $f_1(xy)$ l'image stigmatique, $f_2(xy)$ la figure de dissipation, l'image effective sera $\bar{p}(u,v)$ produit de convolution de f (xy) par f (xy).

On peut construire optiquement cette image effective : considérons une plaque dont la transparence est $f_1(xy)$, éclairée par derrière au moyen d'une vitre dépolie placée devant une source.

Plaçons à la distance D une plaque dont la transparence sera $f_2(xy)$; mais nous avons réduit l'échelle de cette "figure de dissipation" à 1/2 par rapport à l'échelle utilisée pour construire f_1.

A la distance D de cette "plaque de dissipation" nous plaçons une plaque photographique. Un rayon parti de $(x_o\, y_o)$, d'intensité

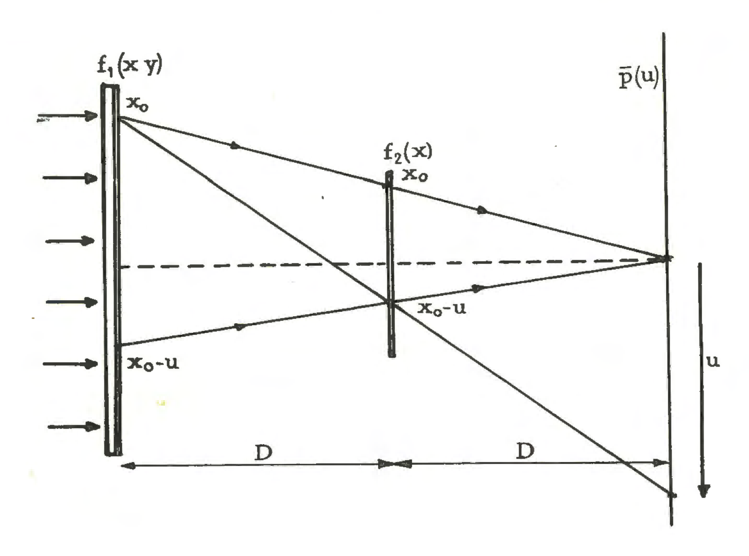


Fig. 31.- Analogie optique d'un produit de convolution.

$f_1\,(x_o\, y_o)$, passant par le point $x_o\, y_o$, de transparence $f_2\,(x_o\, y_o)$ arrivera sur l'écran photographique au point d'origine $u = v = o$ avec l'intensité $f_1\,(x_o\, y_o) \cdot f_2\,(x_o\, y_o)$.

Cette origine reçoit tous les rayons passant par les points de mêmes coordonnées. L'intensité reçue au point Ω est :

$$\bar{p}(0,0) = \iint f_1(x,y) \cdot f_2(x,y)\, dx\, dy$$

De même un rayon d'intensité $f_1\,(xy)$ passant par le point de transparence $f_2\,(x-u,\ y-v)$ arrivera sur l'écran photographique au point de coordonnée (u,v) avec l'intensité : $f_1(xy) \cdot f_2(x-u,\ y-v)$.

En un point uv de la plaque, l'intensité reçue sera :

$$\bar{p}(u,v) = \iint f_1(xy) \cdot f_2(x-u\ ,\ y-v)\, dx\, dy$$

Le sens des axes u, v est évidemment inverse de celui des axes xy (fig. 31).

Pour obtenir :

$$p(uv) = \iint f_1(xy) \cdot f_2(u-x\ ,\ v-y)\, dx\, dy$$

il suffira d'inverser le sens des axes x, y sur la deuxième plaque.

C - PROPRIÉTÉ DES CONVOLUTIONS

Le produit de convolution est indépendant de l'ordre des facteurs.

$$\iint f_1(xy) \cdot f_2(x-u,\ y-v)\, dx\, dy = \iint f_1(x-u,\ y-v) \cdot f_2(xy)\, dx\, dy = \bar{p}(uv).$$

La T.F. d'un produit de 3 fonctions s'écrit, quel que soit l'ordre des facteurs :

$$p(u',v') = \iint du\, dv \left[\iint f_1(xy)\, f_2(x-u,\ y-v)\, dx\, dy \right] f_3(x-u',\ y-v')$$

On peut réaliser la signification de ces deux propriétés en utilisant l'analogie optique précédente.

CHAPITRE IX

APPLICATIONS DES CONVOLUTIONS

1 - Facteurs de structure de Bragg

Les applications du théorème de Parseval sont multiples dans tous les domaines. En radiocristallographie, elles nous permettent de calculer l'effet d'interférence dû à la limitation du spectre (voir p. 56 et appendice). L'effet de la petitesse d'un grain cristallin sur la forme des taches de diffraction, l'effet de l'agitation thermique, etc...

Nous nous bornerons ici à indiquer deux de ces applications :

1) La définition du facteur de structure de Bragg.

2) La fonction de Patterson.

A - FACTEUR DE STRUCTURE DE BRAGG

Considérons un cristal formé d'un seul élément (un cristal de diamant par exemple). Représentons en $f_1(xy)$, la distribution des atomes dans le motif : $\delta\ (x_j\ y_j)$ (théoriquement les positions des noyaux atomiques), en $f_2(xy)$ la fonction atomique $a_z(r)$. L'écran photographique recevra l'image d'un atome en chacune des positions atomiques, c'est-à-dire la structure cristalline (fonction de densité électronique du cristal), $f(xy)$. (fig.32).

$$f(x, y) = \delta\ (x_j\ y_j) * a_z(r)$$

à 3 dimensions :

(55) $$f(xyz) = \delta\ (x_j\ y_j\ z_j) * a_z(r)$$

Nous en déduirons :

(56) $F(XYZ) = \Delta (XYZ) \cdot A_z(R)$ avec $|\vec{R}| = |\vec{X} + \vec{Y} + \vec{Z}|$

F(XYZ) est la T.F. du motif, Δ (XYZ) la T.F. de la distribution des atomes, $A_z(R)$ le facteur de diffusion de l'atome du cristal. En appliquant le théorème sur les fonctions périodiques (voir p.51) :

$$G(pqr) = N \cdot F(pqr) = N \cdot \Delta (pqr) \cdot A_z (R_{pqr})$$

(N nombre total des mailles)

pqr sont les valeurs entières de XYZ pour lesquelles G n'est pas nul et désignent, comme on l'a vu, les positions des nœuds du réseau réciproque du réseau cristallin.

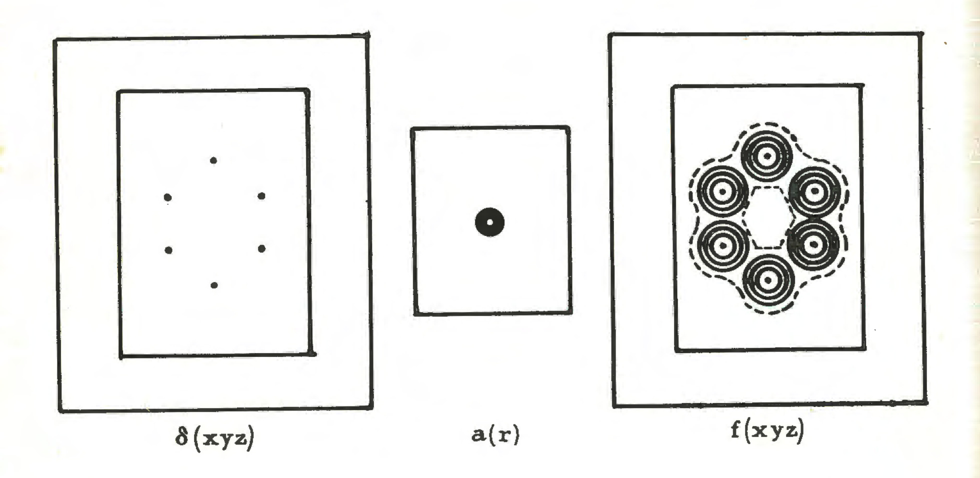


Fig. 32.- Distribution d'atomes semblables dans une structure.

La distribution de masse δ ($x_j y_j$) multipliée par convolution par la fonction de densité électronique a (r) donne la structure de la molécule en densité électronique f (xy).

F(pqr) est un facteur de structure de Bragg, proportionnel à l'amplitude diffractée par les plans réflecteurs (pqr) du cristal (voir p.45).

La valeur de Δ (XYZ) est celle de la T.F. d'une distribution de masse : (voir p.25) :

$$\Delta (XYZ) = \sum_j e^{i2\pi (x_j X + y_j Y + z_j Z)}$$

la somme est étendue à tous les atomes j.

D'où l'expression du facteur de structure de Bragg :

$$F(XYZ) = A_z (R_{pqr}) \cdot \sum_j e^{i2\pi (x_j X + y_j Y + z_j Z)}$$

$$\text{ou } F(pqr) = A_z (R_{pqr}) \cdot \sum_j e^{i2\pi (p x_j + q y_j + r z_j)}$$

La 1re formule représente la transformée continue du contenu atomique d'une seule maille (motif atomique)

La 2e formule, sa valeur sur les nœuds pqr du réseau réciproque.

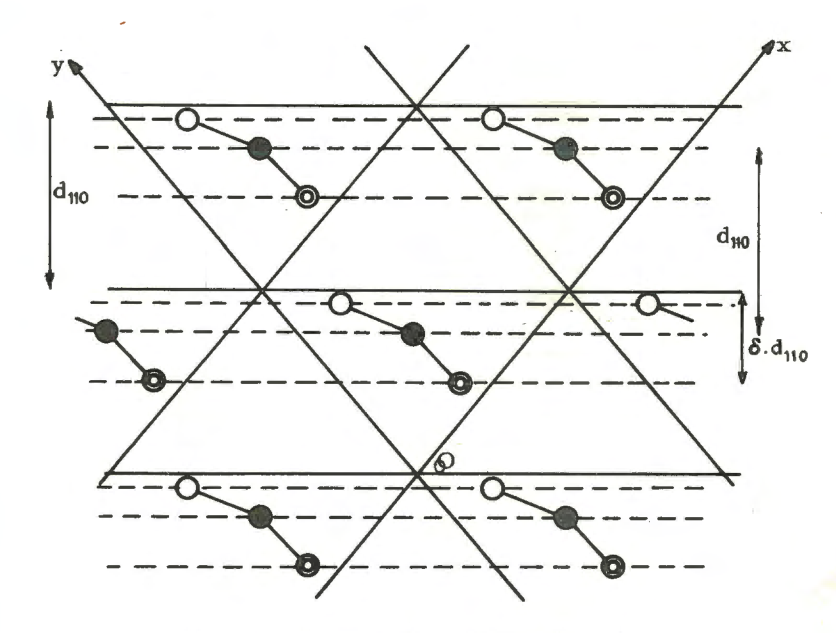


Fig. 33.- Facteur de structure de Bragg

Positions des plans atomiques (110) : les plans de même espèce forment des familles de plans équidistants de d_{110}, le déphasage est $2\pi\delta$.

Si le cristal est formé de plusieurs sortes d'atomes nous considérons la structure comme la somme (interpénétration) de plusieurs structures d'une seule sorte d'atome et l'on écrira :

(57) $$F(pqr) = \sum_j A_{z_j} (R_{pqr}) \cdot e^{i2\pi (p x_j + q y_j + r z_j)}$$

La démonstration courante de cette formule fait suite à la démonstration de la formule de Bragg (voir p.55) :

Considérons les plans réflecteurs (pqr) du cristal, caractérisés par la distance réticulaire d(pqr).

Considérons des atomes M, N, P... de coordonnées $\left\{ \begin{array}{l} x_M\, y_M\, z_M \\ x_N\, y_N\, z_N \\ x_P\, y_P\, z_P \\ \text{etc}\ldots \end{array} \right.$

qui constituent cette structure et les plans atomiques d'atomes M, d'atomes N, d'atomes P parallèles à (pqr). La valeur d(pqr) est la distance de 2 plans M, aussi bien que de 2 plans N ou de 2 plans P, etc... La condition de Bragg :

$$2\, d(pqr) \sin\theta = K\lambda$$

est réalisée pour toutes les sortes de plans atomiques (pqr). Considérons aussi les plans réticulaires, passant par les origines O des motifs. Par définition la phase O sera celle des rayons qui seraient réfléchis par ces plans (s'il y avait des atomes).

Les rayons réfléchis par le plan M sont déphasés d'une fraction de 2π égale au rapport d_M/d_{pqr} l'amplitude étant proportionnelle à $A_M\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)$ que nous avons appelé : $A_M\,(R_{pqr})$.

La contribution des atomes M à l'amplitude du rayon réfléchi par les plans (pqr) est donc proportionnelle à :

$$A_M\,(R_{pqr})\,.\, e^{i2\pi\left(\frac{d_M}{d_{pqr}}\right)}$$

Calculé analytiquement : $\frac{d_M}{d_{pqr}} = px_M + qy_M + rz_M$

donc la contribution des M est : $A_M\,(R_{pqr})\,.\, e^{i2\pi(px_M+qy_M+rz_M)}$

de même la contribution des plans atomiques N est :

$$A_N\,(R_{pqr})\,.\, e^{i2\pi(px_N+qy_N+rz_N)}$$

l'amplitude totale est égale à la somme vectorielle de ces contributions :

$$F(pqr) = A_M\,(R_{pqr})\, e^{i2\pi(px_M+qy_M+rz_M)} + A_N\,(R_{pqr})\, e^{i2\pi(px_N+qy_N+rz_N)} + A_P\,(R_{pqr})\, e^{i2\pi(px_P+qy_P+rz_P)}$$

(58) $$F(pqr) = \sum_{j=A,N,P} A_j\,(R_{pqr})\, e^{i2\pi(px_j+qy_j+rz_j)}$$

Dans la représentation complexe des amplitudes, F(pqr) est la résultante des vecteurs

$A_M\,(R_{pqr})$ de phase : $2\pi\,(px_M + qy_M + rz_M) = \varphi_M$

$A_N\,(R_{pqr})$ " $2\pi\,(px_N + qy_N + rz_N) = \varphi_N$

$A_P\,(R_{pqr})$ " $2\pi\,(px_P + qy_P + rz_P) = \varphi_P$

(voir fig. 21).

REMARQUE : si la structure possède un centre de symétrie (sur les origines par exemple) les plans M et M' sont symétriques et les déphasages par rapport aux plans O sont :

$$\varphi = +2\pi\,(px_M + qy_M + rz_M)$$
$$-\varphi = -2\pi\,(px_M + qy_M + rz_M)$$

Cela revient à additionner vectoriellement $F_M(pqr)$ et son complexe conjugué; le facteur de structure prend donc l'expression:

(59) $$F(pqr) = 2\sum_j A_j(R_{pqr}) \cos 2\pi\,(px_j + qy_j + rz_j)$$

F(pqr) est réel, positif ou négatif : cette condition traduit, dans l'espace réciproque, le fait que la structure est centrée.

Cette formule du facteur de structure de Bragg est celle que l'on emploie pour le calcul des amplitudes diffractées par les plans (pqr) d'une structure dont les positions atomiques ($x_j\, y_j\, z_j$) sont supposées connues. On la désigne par F(pqr) calculé ou F_c(pqr).

L'amplitude observée correspond rigoureusement à la formule 37 de la page 53. On la désigne par F_o(pqr) (facteur de structure "observé").

Nous possédons donc deux formules pour désigner l'amplitude diffractée par les plans (pqr) :

(57) $$F_o(pqr) = V_o \iiint_0^1 f(xyz)\, e^{i2\pi(px+qy+rz)}\, dx\, dy\, dz$$

(58) $$F_c(pqr) = \sum_j A_{z_j}(R_{pqr})\, e^{i2\pi(px_j+qy_j+rz_j)}$$

Ces deux formules seraient équivalentes si les atomes du cristal étaient immobiles. En réalité la température fait osciller autour de leurs positions d'équilibre, et l'amplitude de cette oscillation est de l'ordre du 10e d'Angström (11). En tenant compte de l'agitation thermique on écrira :

$$F_c(pqr) = \sum_j A_{z_j}(R_{pqr}) \left[e^{-\frac{BR^2_{pqr}}{4}} \right] e^{i2\pi(px_j+qy_j+rz_j)}$$

Le terme gaussien entre crochets est le facteur thermique de Debye (voir appendice).

(11) Les facteurs de diffusion $A_z\left(\frac{2\sin\theta}{\lambda}\right)$ correspondent à des atomes théoriques, dont la distribution électronique a été calculée pour l'"état fondamental" ou "parfaitement ionisé". Il n'y a pas de doute que les atomes réels ne sont pas identiques à ces atomes théoriques, qu'ils ne sont dans le cristal ni à l'état fondamental, ni à l'état parfaitement ionisé. Les erreurs introduites par ces hypothèses ne sont pas sensibles dans le calcul des F_c. Au contraire le facteur thermique modifie sensiblement le résultat.

FACTEURS UNITAIRES DE STRUCTURE (Ponctualisation de la structure).

a) Revenons au cas d'une structure formée d'une seule sorte d'atomes :

$$F_c\,(pqr) = A_z\,(R_{pqr}) \sum_j e^{i2\pi(px_j+qy_j+rz_j)}$$

On appelle <u>facteur unitaire</u> de structure :

(60) $$\hat{F}_c\,(pqr) = \frac{F_c\,(pqr)}{A_z(R_{pqr})} = \sum_j e^{i2\pi(px_j+qy_j+rz_j)}$$

On voit que les facteurs unitaires de structure correspondent à la T. F. Δ (XYZ) de la distribution des atomes $\delta\,(x_j\ y_j\ z_j)$.

En réalité il faut tenir compte de l'agitation thermique

$$\hat{F}_c\,(pqr) = \frac{F_c\,(pqr)}{A_z(R_{pqr})\ e^{-BR^2_{pqr}}}$$

On étend cette définition aux $\hat{F}_o(pqr)$.

Si l'on substitue les $\hat{F}_o$ aux F_o dans la transformation fondamentale,

$$\sum_p \sum_q \sum_r \hat{F}_o\,(pqr)\ e^{-i2\pi(px+qy+rz)} = \delta\ (x_j\ y_j\ z_j)$$

δ(xyz) est la "distribution des atomes". δ(xyz) est théoriquement une distribution de masses +1 placées là où se trouvent les noyaux atomiques.

b) <u>Si la structure est formée de plusieurs sortes d'atomes</u>, on n'a plus le droit de définir des facteurs unitaires. On le fait cependant par extension de la définition précédente. On introduit des erreurs assez grossières dans le calcul, mais celui-ci est remarquablement simplifié.

Supposons que les atomes M, N, P..., composant le cristal, possèdent des structures électroniques semblables. On veut dire par là que, si $a_N(r)$ représente la distribution électronique dans l'atome N, $a_M(r)$ et $a_P(r)$ seront respectivement représentés par : $k_M\ a_N(r)$ et $k_P\ a_N(r)$.

C'est une hypothèse absurde si les atomes MNP sont très différents les uns des autres (par exemple le carbone, le cuivre, l'iode), mais acceptable si les atomes se suivent dans la classification de Mendeleiev (par exemple le carbone, l'azote, l'oxygène).

On peut alors écrire :

$$F_c\,(pqr) = A_N\,(R_{pqr}) \sum_{j=MNP} k_j\ e^{i2\pi(px_j+qy_j+rz_j)}$$

et définir le facteur unitaire :

(61) $$\hat{F}_c\,(pqr) = \frac{F_c\,(pqr)}{A_N(R_{pqr})}$$ (12)

La transformée de Fourier des facteurs unitaires observés :

$$\delta\ (x_j\ y_j\ z_j) = \sum_p \sum_q \sum_r \hat{F}_o\,(pqr)\ e^{-i2\pi(px+qy+rz)}$$

sera une distribution de masses inégales, k_M, 1 et k_P, placées respectivement sur les positions des noyaux des atomes M N et P. On se rend compte que la définition d'un facteur unitaire dans le cas où les atomes constitutifs sont différents, ne peut être faite qu'avec prudence.

On prend en général, pour définir le facteur unitaire

(62) $$\hat{F}_c\,(pqr) = \frac{F_c\,(pqr)}{\sum_j A_j\,(pqr)}$$

ce qui revient à prendre un "atome moyen" comme commun diviseur. $\sum_j$ est étendue aux n atomes contenus dans la maille (dans le motif).

On voit que $\hat{F}_c$ (000) = 1. En effet, si p = q = r = o, $e^{i2\pi(px_j+qy_j+rz_j)}$ est égal à 1 : $F_c\ (000) = \sum_j A_g\,(pqr)$.

(12) En tenant compte de l'agitation thermique et en supposant que les atomes MNP ont la même agitation thermique :

$$\hat{F}_c\,(pqr) = \frac{F_c\,(pqr)}{A_N\ R_{pqr}\ e^{-BR^2_{pqr}}}$$

CHAPITRE X

APPLICATIONS DES CONVOLUTIONS (suite)

A - FONCTION DE PATTERSON D'UNE STRUCTURE

La fonction de Patterson est le "carré de convolution" de la structure.

Si g(xyz) est la fonction de densité électronique, tripériodique, dont les facteurs de structures sont F(pqr), le carré de convolution sera défini par une fonction $\overline{p}(uvw)$ ayant les mêmes périodicités que G(xyz), résultant de la transformation de Fourier :

$$\overline{p}(uvw) = 2 \sum_{p} \sum_{q} \sum_{r=0} \left[F(pqr)\ F(\bar{p}\bar{q}\bar{r}) \right] \cos 2\pi\ (pu+qv+rw)\ (13)$$

Le théorème de Parseval montre que $\overline{p}(uvw)$ est le carré de convolution de g(xyz) - (voir p. 68).

$$(63) \quad \overline{p}(uvw) = \iiint_{-\infty}^{+\infty} g(xyz)\ .\ g(x-u,\ y-v,\ z-w)\ dx\ dy\ dz$$

Dans la première formule, on remarquera

$$F(pqr)\ F(\bar{p}\bar{q}\bar{r}) = F(\bar{p}\bar{q}\bar{r})\ F(pqr)$$

Les termes en $e^{i2\pi(pu+qv+rw)}$ et $e^{-i2\pi(pu+qv+rw)}$ engendrent donc le cos 2π (pu+qv+ rw).

---

(13) Il faut multiplier le second membre par $1/v_0$ si les coordonnées xyz sont "cristallographiques" (voir p. 42).

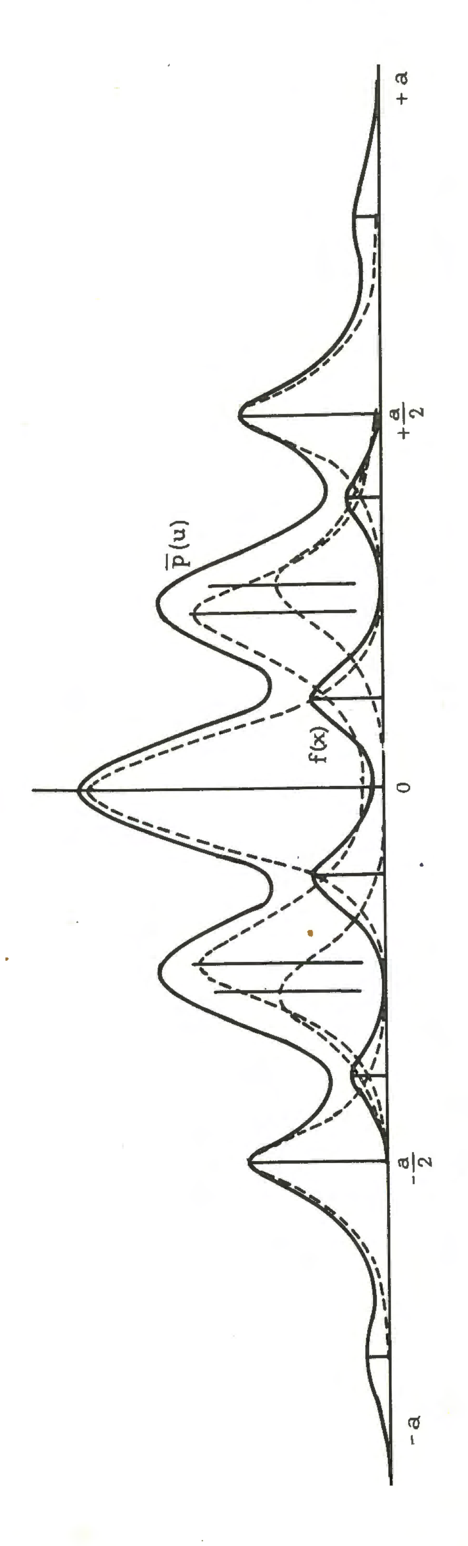


Fig. 34

La courbe inférieure en traits pleins représente la fonction f (x), elle est supposée "ponctualisable" et les barres verticales représentent les positions des masses de la fonction ponctualisée.

La courbe supérieure en traits pleins représente la fonction $\bar{p}(u)$. Elle peut être décomposée en pseudo-atomes, représentés en pointillés; sur le centre de chacun de ces pseudo-atomes est figurée une barre verticale. Les barres verticales donnent la position des pseudo-atomes ponctuels dans la fonction $\bar{p}(u)$ ponctualisée.

Cette définition est générale : si f(xyz) est une fonction quelconque et F(XYZ) sa T. F., sa fonction de Patterson (14) est définie par :

$$\bar{p}(uvw) = 2 \iiint F(XYZ)\, F(\bar{X}\bar{Y}\bar{Z}) \cos 2\pi(uX + vY + wZ)\, dX\, dY\, dZ$$

$$\bar{p}(uvw) = \iiint f(xyz) \,.\, f(x-u,\ y-v,\ z-w)\, dx\, dy\, dz$$

On parlera aussi bien de la fonction de Patterson de la structure périodique, de la fonction de Patterson du motif, de la fonction de Patterson de la distribution électronique $a_z(r)$ d'un atome, etc...

Une remarque importante est la suivante : g(xyz) et f(xyz) du motif désignent des densités électroniques : ce sont donc des fonctions réelles ne comprenant aucune composante imaginaire. La T. F. de toute fonction réelle possède la propriété suivante :

(64) si f(xyz) réelle, $F(\bar{X}\bar{Y}\bar{Z}) = \overline{F(XYZ)}$. (imaginaire conjuguée)

Si la fonction F(XYZ) est complexe, F(XYZ) et $\overline{F(XYZ)}$ sont conjuguées : dans l'espace complexe F(XYZ) est une fonction centrosymétrique. Cette règle mathématique absolument générale est connue par les radiocristallographes sous le nom de théorème de Friedel.

Nous pouvons remplacer les produits :

$$F(XYZ) \,.\, F(\bar{X}\bar{Y}\bar{Z}) \quad \text{par} \quad F(XYZ).\overline{F(\bar{X}\bar{Y}\bar{Z})} = |F(XYZ)|^2$$

et si g(xyz) est une fonction périodique :

$$F(pqr) \,.\, F(\bar{p}\bar{q}\bar{r}) \quad \text{par} \quad |F(pqr)|^2$$

Ce sont les "modules au carré" : $\vec{F}(XYZ)$ et $\vec{F}(pqr)$ désignent des amplitudes; le carré du module de l'amplitude est par définition, l'intensité : $|F(XYZ)|^2$ ou $|F(pqr)|^2$ désignent par définition l'intensité d'un rayon diffracté (intensité théorique).

$$I(XYZ) = |F(XYZ)|^2 \qquad \text{et} \qquad I(pqr) = |F(pqr)|^2$$

(Intensité du rayon de direction 2θ correspondant au vecteur (X, Y, Z) réciproque et intensité du rayon réfléchi par les plans (pqr) du cristal).

Comme $|F(pqr)|^2 = |F(\bar{p}\bar{q}\bar{r})|^2$, et puisque la fonction $\bar{p}(uvw)$ est centrosymétrique (voir page 68), nous pouvons écrire :

$$(65) \quad \bar{p}(uvw) = 2 \sum_p \sum_q \sum_{r\,o}^{\infty} |F(pqr)|^2 \cos 2\pi\,(pu + qv + rw)$$

(14) L'appellation "fonction de Patterson" n'est admise qu'en cristallographie. Néanmoins on peut l'étendre à des fonctions quelconques : elle servira à différencier le carré de convolution, T. F. de F(XYZ) . $F(\bar{X}\bar{Y}\bar{Z})$ du carré de convolution normal p(uvw) = T. F. $\{F^2(XYZ)\}$ = $\iiint f(xyz) \,.\, f(u-x,\ v-y,\ w-z)\, dx\, dy\, dz$.

pour s'appliquer à n'importe quelle maille cristalline le second membre doit être multiplié par $\frac{1}{V_0}$ (voir p. 53).

L'intérêt de cette fonction vient de ce qu'elle peut être calculée directement. En effet nous avons déjà dit que nous ne connaissons pas expérimentalement la phase ou le signe de l'amplitude $\vec{F}(pqr)$. La transformation de Fourier qui nous intéresse

$$f(xyz) = \frac{1}{V_0} \sum_p \sum_q \sum_{r\,-\infty}^{+\infty} \left[|F(pqr)| e^{i\varphi} \right] e^{-i2\pi(px+qy+rz)}$$

(formule générale où φ représente la phase de $\vec{F}_{pqr}$)

ou $$f(xyz) = \frac{2}{V_0} \sum_p \sum_q \sum_{r\,-\infty}^{+\infty} \left[(\pm) \, |F(pqr)| \right] \cos 2\pi \, (px + qy + rz)$$

(formule pour les structures centrées)

ne peut être calculée directement. Par contre, comme l'intensité $I(pqr) = |F(pqr)|^2$ est forcément réelle et positive, la question de la phase ne se pose pas et le calcul de $\overline{p}(uvw)$ peut être conduit sans difficulté.

B - PONCTUALISATION DE LA FONCTION DE PATTERSON

On peut ponctualiser les fonctions de Patterson de n'importe quelle structure, mais le cas idéal est, comme pour la ponctualisation d'une structure, le cas où le cristal n'est formé que d'une seule sorte d'atomes.

Nous avons défini les facteurs unitaires (p. 78) :

$$\hat{F}(pqr) = \frac{F(pqr)}{A_z(R_{pqr})} \quad \text{ou mieux} \quad \hat{F}(pqr) = \frac{F(pqr)}{A_z(R_{pqr})\, e^{-BR^2_{pqr}}}$$

et pour une structure comportant plusieurs sortes d'atomes :

$$\hat{F}(pqr) \simeq \frac{F(pqr)}{\sum_j A_{z_j}(R_{pqr})} \quad \text{ou encore} \quad \hat{F}(pqr) \simeq \frac{F(pqr)}{\sum_j A_{z_j}(R_{pqr})\, e^{-B_jR^2_{pqr}}}$$

auxquels correspondent les carrés des modules :

$$|\hat{F}(pqr)|^2 = \frac{|F(pqr)|^2}{A^2_z(R_{pqr})} \quad \text{ou} \quad |\hat{F}(pqr)|^2 \simeq \frac{F(pqr)^2}{\sum_j A^2_{z_j}(R_{pqr})\, e^{-2B_jR^2_{pqr}}}$$

La T.F. des termes $|\hat{F}(pqr)|^2$:

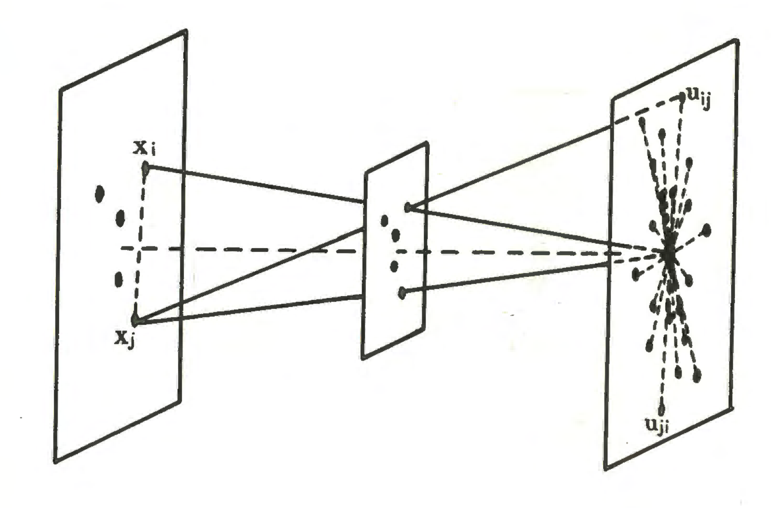
$$(66) \quad \overline{\pi}\,(uvw) = 2 \sum_p \sum_q \sum_{r\,0}^{\infty} |\hat{F}(pqr)|^2 \cos 2\pi\,(pu+qv+rw)$$

est une distribution de masses, que nous appellerons "pseudo-atomes ponctuels".

En effet $\overline{\pi}$ (u, v, w) est le carré de convolution de la distribution de masses $\delta(x_j\, y_j\, z_j)$ de la structure ponctualisée.

Appliquons la définition de $\overline{p}(u)$ à une distribution $\delta(x_j)$ multipliée par convolution par elle-même : $\overline{p}(u)$ sera nulle partout sauf lorsque $\vec{u}$ sera égal à une distance $(\overrightarrow{x_j - x_i})$ entre deux masses de la distribution. Si les masses sont m_j et m_i, la valeur de $\overline{p}$, pour $u_{ji} = x_j - x_i$, sera

$$p(u_{ji}) = m_j\, m_i$$



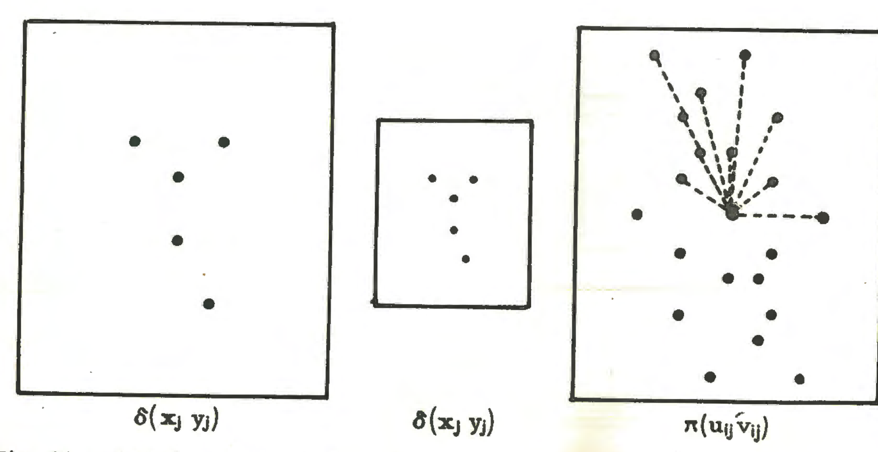


Fig. 35.- Carré de convolution d'une distribution de masses, définition de l'espace vectoriel (analogie optique).

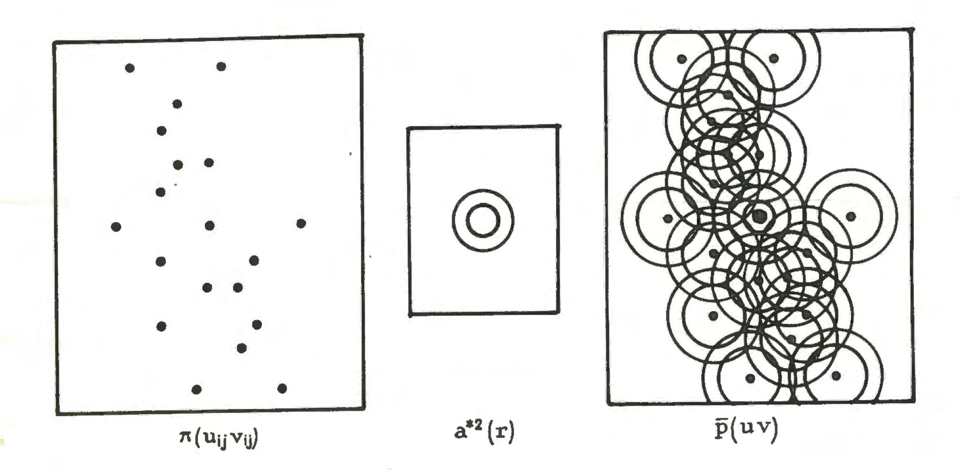


Fig. 36.- La distribution de Patterson multipliée par convolution par le carré de convolution de la fonction atomique ($a^{*2}(r)$) donne la fonction de Patterson, les pseudo-atomes sont encore $a^{*2}(r)$. On obtient la même fonction de Patterson que dans la figure suivante..

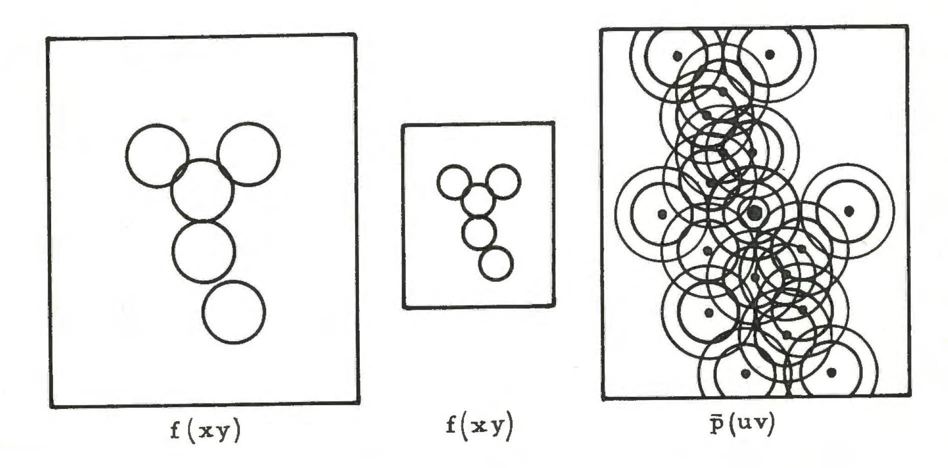


Fig. 36 bis. - Carré de convolution d'une structure : les atomes sont représentés par des disques.

De même à 3 dimensions : le carré de convolution de la distribution $\delta\,(x_j\ y_j\ z_j)$ est une distribution de masses $m_j\ m_i$ aux points $(u_{ji}\ v_{ji}\ w_{ji})$ tels que :

$$\vec{u}_{ji} + \vec{v}_{ji} + \vec{w}_{ji} = (\overrightarrow{x_j - x_i}) + (\overrightarrow{y_j - y_i}) + (\overrightarrow{z_j - z_i})$$

$(x_j\ y_j\ z_j)$, $(x_i\ y_i\ z_i)$ représentant des positions atomiques, le vecteur $(u_{ji} + v_{ji} + w_{ji})$ représente une distance interatomique (15).

<u>Les pseudoatomes ponctuels de la distribution de Patterson</u> (fonction de Patterson ponctualisée) <u>définissent les distances interatomiques de la structure</u>.

REMARQUES :

Nous revenons sur une propriété importante de produits $\bar{p}(u)$: <u>La distribution de Patterson est centrosymétrique</u>. Chaque distance interatomique est comptée deux fois; de j en i, et de i en j : elle correspond à deux pseudoatomes de rayons-vecteurs $\vec{u}_{ji} = -\vec{u}_{ij}$.

<u>A l'origine</u>, il y a un pseudoatome considérable, qui correspond aux distances interatomiques nulles, donc d'un atome avec lui-même. Chaque atome de la distribution contribue au pseudoatome central, qui vaut $\sum_j m_j^2$.

Partant de la <u>distribution</u> de Patterson, on peut retourner facilement à la <u>fonction</u> de Patterson. (fig.36).

La relation entre les transformées de Fourier est :

$$|F(pqr)|^2 = |\hat{F}(pqr)|^2 \ .\ A_z^2(pqr)$$

La relation entre la fonction et la distribution de Patterson sera :

$$\bar{p}(uvw) = \bar{\pi}\,(u_{ji}\ v_{ji}\ w_{ji}) * a_z^{*2}\ (r)$$

$a_z^{*2}\ (r)$ représente le carré de convolution de la fonction électronique de l'atome. On peut se représenter ceci par une image à deux dimensions en utilisant l'analogie optique et le montage de la figure : l'atome projeté à travers lui-même produit le <u>pseudoatome</u> $a_z^{*2}\ (r)$(fig..36).

Nous remarquerons qu'il est deux fois plus large; 8 fois plus volumineux que l'atome lui-même.

De la même façon, nous obtiendrons la fonction de Patterson : celle-ci dérive de la distribution de Patterson, en remplaçant chaque pseudoatome ponctuel par un pseudoatome a_z^{*2} deux fois plus large.

<u>Dans la fonction Patterson, les vecteurs "distances interatomiques" correspondent à des maxima de la fonction.</u>

(15) Les mathématiciens disent que la distribution de Patterson est le "<u>domaine vectoriel</u>" de la distribution des atomes.

C - CONSTRUCTIONS GÉOMÉTRIQUES

a) Construction de la distribution de Patterson, connaissant la distribution atomique

On peut opérer optiquement en se servant de l'appareil analogique de la figure 31. La première plaque représentera la structure, la 2e plaque la même structure à l'échelle 1/2. (fig. 35 et 36 b).

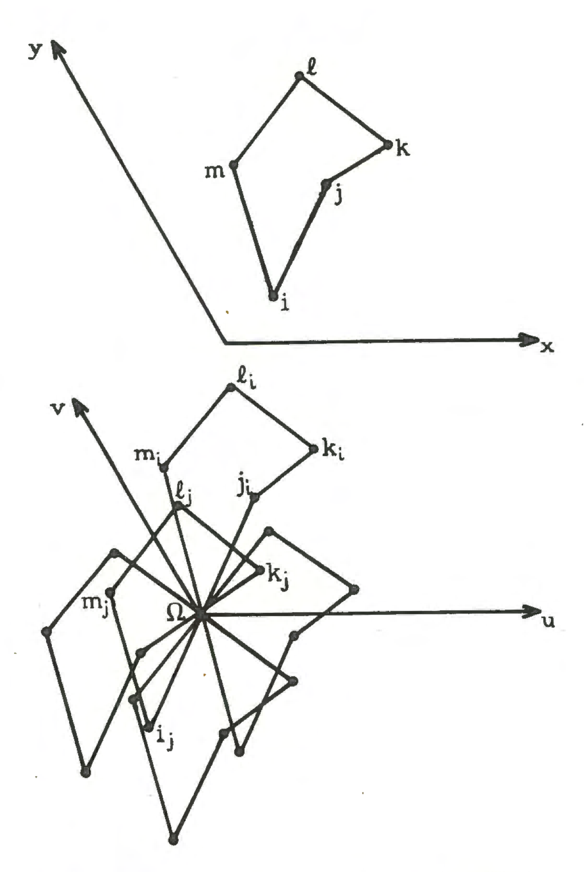
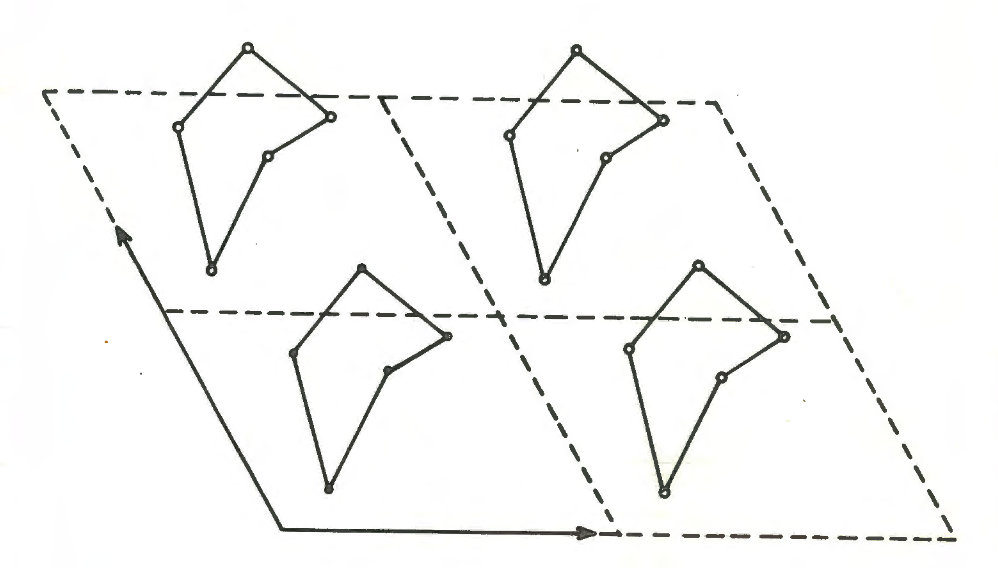


Fig. 37.- Une molécule ponctualisée et la distribution de Patterson correspondante (d'après Buerger).



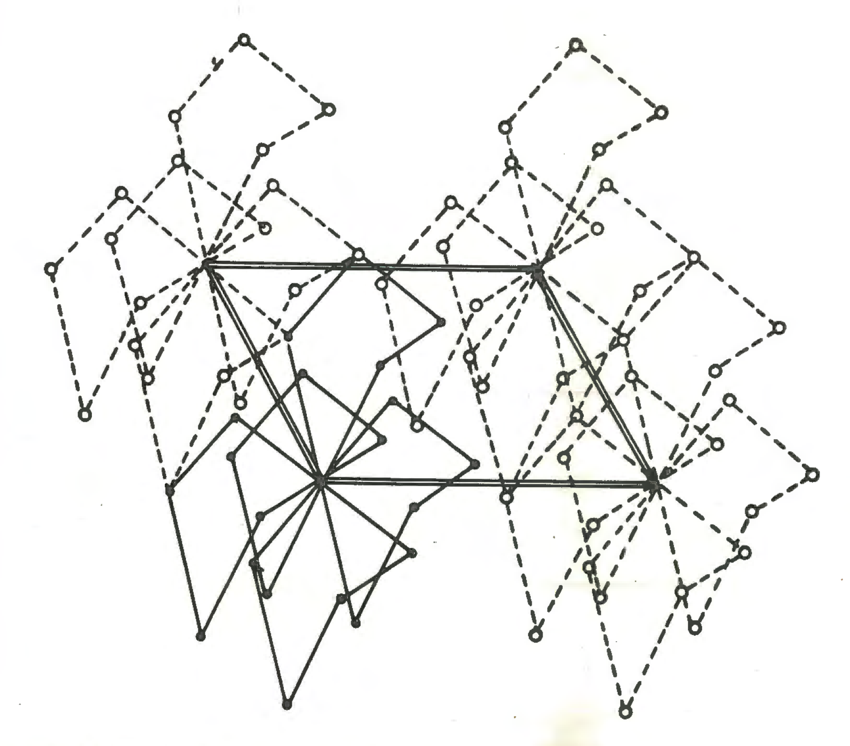


Fig. 37 bis.- La structure périodique correspondante et la distribution de Patterson périodique (d'après Buerger).

On peut aussi opérer géométriquement :

Si nous plaçons l'atome i sur l'origine Ω de l'espace vectoriel de Patterson, les atomes j k l... viennent se placer sur les positions des pseudoatomes, ji, ki, li ; il suffira de leur donner les masses $m_j\, m_i$, $m_k\, m_i$, $m_l\, m_i$... Après translation nous plaçons l'atome j sur l'origine Ω il apparaît les pseudoatomes ij, kj, lj... et ainsi de suite, jusqu'à ce que, par translations, tous les atomes de la structure aient successivement pris place sur l'origine Ω .

REMARQUES

a) Si la maille comprend n atomes, la maille de la distribution de Patterson comprend n.(n-1) pseudoatomes, deux à deux symétriques, sans compter le pseudoatome à l'origine, de masse très importante devant celle des autres pseudoatomes. Par exemple, la maille de la structure compte 10 atomes, la maille de la distribution de Patterson compte 91 pseudoatomes.

b) Si la structure périodique est formée de n mailles parallélépipédiques, la distribution de Patterson sera formée de 2 n mailles identiques à celles de la structure : la dimension totale est 2 fois plus étendue dans chaque direction, le volume 8 fois plus grand - chaque maille est marquée par un "pseudoatome - origine" très lourd (fig. 37 bis).

c) Dans la structure, les 10 atomes se touchent (liaisons chimiques) : dans la distribution de Patterson, les pseudoatomes se superposent : en effet ils sont environ 9 fois plus nombreux que les atomes et huit fois plus volumineux. C'est la raison pour laquelle la fonction de Patterson est si peu lisible. Il est en général impossible de construire la distribution de Patterson, connaissant la fonction de Patterson, car il est difficile d'analyser les amas formés par la collusion de nombreux pseudoatomes.

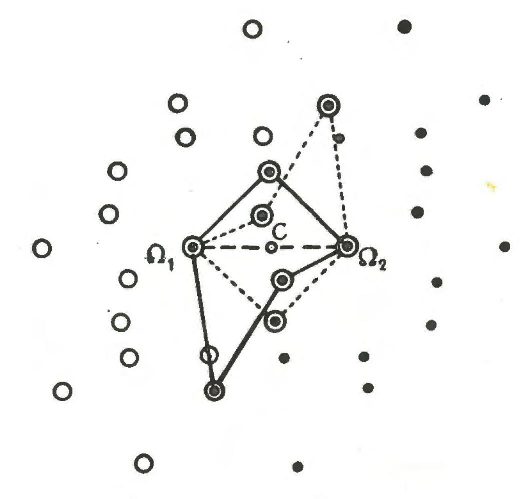
b) Construction de la distribution des atomes, connaissant la distribution de Patterson (méthode des superpositions)

Nous emploierons, "par récession", la méthode précédente :

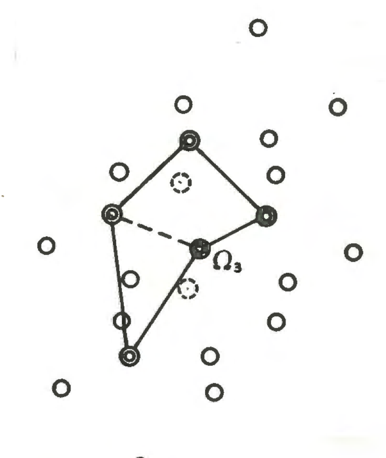
Soit Ω l'origine de la distribution de Patterson et $(ji)_1$ $(ij)_1$ $(kj)_1$ $(jk)_1$... les positions des pseudoatomes. Par translation, $\vec{ji}_1$ par exemple, nous amenons l'origine Ω sur un des pics : soit $(ij)_2$ $(kj)_2$ $(jk)_2$... les nouvelles positions. On note des superpositions avec les anciens pseudoatomes

$$(ji)_2 \text{ sur } \Omega_1 \;,\; \Omega_2 \text{ sur } (ij)_1 \;,\; \ldots$$

Ces pseudoatomes doublés représentent la distribution atomique plus la distribution symétrique par rapport à un centre M situé au milieu de la distance $\Omega_1\, \Omega_2$.



1re superposition



2ème superposition

Fig. 38.- Méthode des superpositions (d'après Clastre)

La distribution de Patterson de centre Ω_1 (cercles blancs) est obtenue à partir de la distribution de Patterson de centre Ω_2, (cercles noirs) par translation dans la direction d'une des distances interatomiques.

Les pics superposés sont figurés par ⊙ : ils représentent la distribution de la structure plus la distribution symétrique par rapport au centre C (o).

La distribution de Patterson de centre Ω_3 (cercles blancs) est obtenue à partir de la distribution de Patterson Ω_1 par translation dans la direction d'une des distances intératomiques obtenues par la première distribution (pics figurés par ⊙).

Les pics superposés sont figurés par ⊚ : ils représentent la distribution de la structure cherchée.

Par une nouvelle translation, nous amenons l'origine Ω sur un de ces pseudoatomes doublés. On note des superpositions triples : elles dessinent cette fois la distribution atomique seule, la distribution énantiomorphe (symétrique par rapport à M) ayant été oblitérée.

En général, il suffit de faire deux superpositions pour établir sans ambiguité la distribution atomique originelle.

D - DIFFICULTÉS DU PROBLÈME DE LA DÉTERMINATION DES STRUCTURES

Ces propriétés éclairent les difficultés du problème de la détermination d'une structure. Si on connaît les valeurs des intensités ($|F(pqr)|^2$), on connaît la fonction de Patterson de la structure.

1) La connaissance des intensités des taches nous donnent quelques informations sur la structure et ces informations sont inscrites dans la fonction de Patterson, elles ne sont pas suffisantes pour établir la structure, mais elles le deviendraient si, au lieu de connaître les $|F(pqr)|^2$ nous connaissions les $|\hat{F}(pqr)|^2$. En effet on pourrait alors ponctualiser la fonction de Patterson et en déduire la structure par la méthode des superpositions.

2) Il est malheureusement impossible de ponctualiser la fonction de Patterson, il faudrait, pour cela, connaître tous les termes $|\hat{F}(pqr)|^2$ avec exactitude. Or on ne connaît qu'un nombre relativement réduit de ces termes : ceux qui sont contenus dans la sphère de résolution (voir p. 51).

On ne les connaît pas avec exactitude : les mesures des I(pqr) qui nous servent à calculer les F(pqr) sont relativement peu précises; avec les techniques actuelles on arrive à une précision relative de 5% dans les bonnes conditions. Cette précision est beaucoup plus mauvaise pour les taches faibles, et celles-ci sont surtout localisées dans la partie externe de la sphère de résolution.

Même si la précision expérimentale était excellente, le calcul des $|\hat{F}(pqr)|^2$ serait défectueux, car il est difficile de chiffrer avec précision le dénominateur

$$A_z^2\,(R_{pqr})\;e^{-2BR^2_{pqr}}$$

La difficulté s'accroît, bien entendu, lorsque la structure cristalline est formée d'atomes très différents; nous savons alors que le dénominateur employé $\sum_j A^2_{z_j}\, e^{-2B_jR^2_{pqr}}$ n'est qu'une approximation grossière.

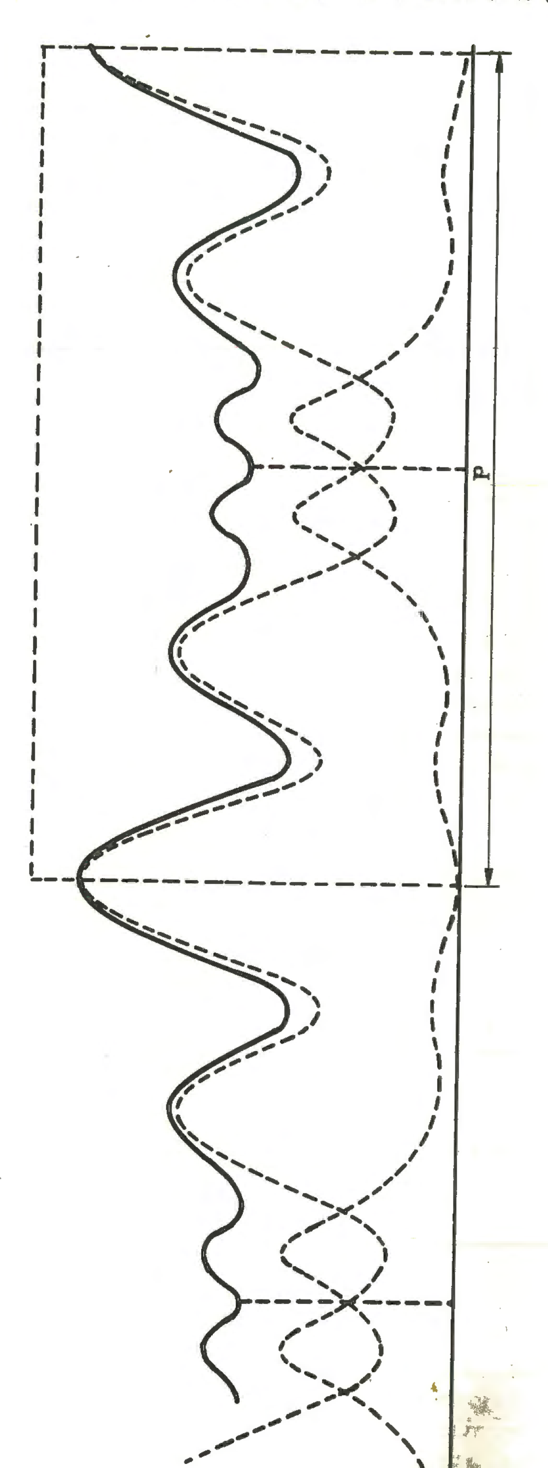


Fig. 39.- La fonction de Patterson de la structure périodique provient du recouvrement des fonctions de Patterson du motif.

Trait plein : la fonction de Patterson de la structure périodique.
Pointillé : les fonctions de Patterson des motifs décalés d'une période.
(identiques à $\overline{p}(u)$ de la fig.34).

3) Si nous considérons maintenant le problème de la détermination des structures cristallines dans l'espace réciproque, où sont inscrits les |F(pqr)| , la difficulté est de déterminer le signe (cas d'une structure centrée) ou la phase (cas d'une structure non centrée) de chacun des termes |F(pqr)| .

Cette difficulté, dite de l'indétermination de phase, est un aspect (l'aspect réciproque pourrait-on dire) de la difficulté de passer de la fonction de Patterson à la distribution de Patterson.

En effet, D. Sayre (voir p. 158) a montré que l'indétermination de phase serait entièrement levée si nous connaissions tous les facteurs de structure |F(pqr)| en valeur absolue, et s'ils étaient rigoureusement mesurés : ce sont exactement les conditions qui nous interdisent de ponctualiser la fonction de Patterson avec la précision nécessaire pour pouvoir déterminer la structure par superpositions.

Nous avons dit que l'on pouvait déterminer une fonction, quelle qu'elle soit, à partir de la fonction de Patterson, à condition que celle-ci soit "ponctualisable". Il est un autre cas où la fonction, même non ponctualisable, peut-être déduite de la fonction de Patterson : c'est lorsque cette fonction est limitée et a un centre de symétrie. Ainsi, de la fonction de Patterson d'un motif centré, il serait facile de déduire le motif lui-même.

Par contre, de la fonction de Patterson de la fonction périodique dont le motif est centré, il est impossible de déduire le motif et pas davantage la fonction périodique.

On va comprendre facilement pourquoi. On remarquera sur les fig. 34, 35 et 37, une propriété générale des fonctions de Patterson : si une fonction s'étend sur un domaine d, la fonction de Patterson s'étend sur un domaine 2d : le motif occupe le domaine p de la période, mais sa fonction de Patterson occupe le domaine 2p.

Or, la fonction de Patterson de la structure périodique peut être considérée comme formée par la somme des fonctions de Patterson des motifs décalées de p les unes par rapport aux autres. Comme le veut la définition même du motif, nous pouvons exprimer ceci en disant que : la fonction "solitaire" que nous recherchons dans la fonction de Patterson périodique a une largeur 2p et se répète avec la période p. (fig. 39).

Mathématiquement, il y a une infinité de manières de décomposer une fonction périodique en fonctions solitaires 2 fois plus larges que la période. On ne peut donc déduire la fonction de Patterson du motif en partant de la fonction de Patterson de la fonction périodique. Il suffirait de connaître la fonction de Patterson du motif, sachant que celui-ci est centré, pour en déduire le motif et trouver par conséquent la structure cherchée; l'indétermination provient de ce que les fonctions de Patterson des motifs se superposent dans la fonction de Patterson périodique totale.

C'est ce genre d'indétermination qui se traduit, dans le domaine réciproque, par l'indétermination de signe des structures possédant des centres de symétrie.

A l'indétermination de phase des structures dépourvues de centres de symétrie correspond une double indétermination dans la fonction de Patterson : 1) celle qui provient de la superposition des fonctions de Patterson des motifs, 2) celle qui provient du fait que même si l'on arrivait à lever cette première indétermination et à isoler la fonction de Patterson d'un motif, il serait impossible d'extraire de cette dernière le motif lui-même puisque celui-ci n'est pas centré.

DEUXIÈME PARTIE

APPLICATIONS DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X

MÉTHODES DE CRISTAL TOURNANT

DÉTERMINATION DES STRUCTURES CRISTALINES

CHAPITRE PREMIER

OBTENTION ET ANALYSE DU SPECTRE D'UN CRISTAL

A - GÉNÉRALITÉS

Le but recherché est de pouvoir construire le réseau réciproque du cristal et de placer sur chacun des noeuds de ce réseau, les valeurs correspondantes $\vec{F}$ (h k l) des facteurs de structure de Bragg.

On aura ainsi la "figure réciproque" de la structure cristalline, d'où, théoriquement, l'on pourra déduire la structure elle-même par une "synthèse de Fourier".

Dans toutes les "chambres à cristaux", on utilise un rayonnement monochromatique; généralement c'est un faisceau filtré (voir p. 8) et guidé par un collimateur.

On utilise plus rarement le monochromateur (voir p. 7).

Nous avons vu d'autre part (p. 23) qu'il est indispensable de faire tourner le cristal si l'on veut obtenir la totalité du spectre observable (limité par la sphère de résolution, voir p. 57).

Dans toutes les chambres à cristaux, le cristal, placé sur le trajet du pinceau de rayons X, tourne sur lui-même autour d'une direction de rangée principale.

Cette rangée principale, qui sert d'axe de rotation, sera prise de préférence parallèle à une arête visible du cristal.

Si le cristal ne présente pas d'arête nette, il faudra déterminer avec précision l'orientation de la rangée à l'aide de la figure de diffraction des rayons X par le cristal. On peut se servir pour

cela des différentes techniques (chambre de Bragg, Weissemberg, rétigraphe, Laüe), mais nous n'entrerons pas ici dans le détail de ces méthodes.

La raison pour laquelle on fait tourner le cristal autour d'une arête est de permettre une classification rapide des taches de diffractions enregistrées (fig. 40).

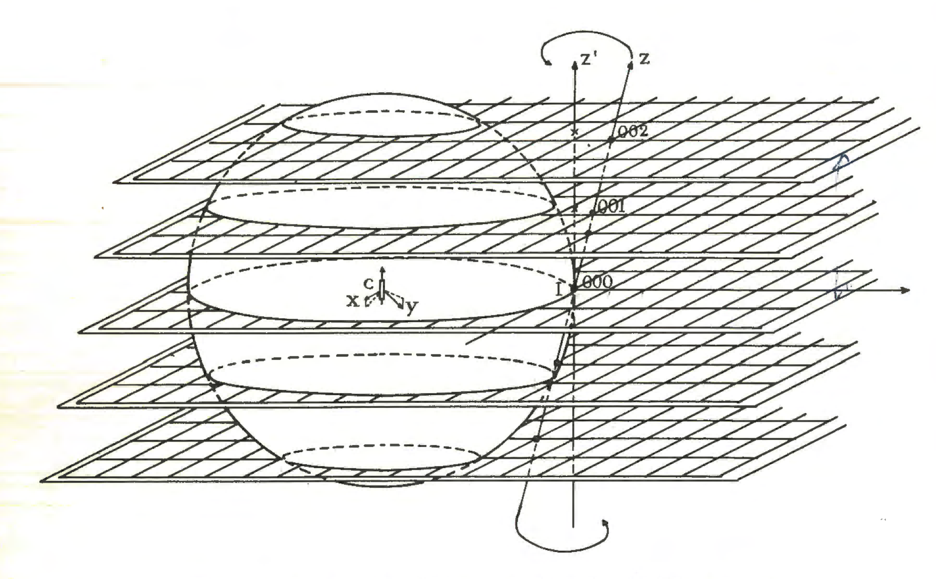


Fig. 40.- Principe d'une chambre à cristal tournant.

Représentation de la sphère d'Ewald et du réseau réciproque.
Le cristal en C tourne autour de l'arête verticale [001].
Son réseau réciproque d'origine I, tourne du même angle autour de l'axe IZ', l'axe IZ du réseau réciproque (passe par les nœuds 001, 002) est normal au plan x c y, et tourne autour de IZ'.
(La figure est relative à un cristal triclinique).

En effet, supposons que le cristal, placé en C, tourne autour de son arête [001] . Le réseau réciproque tourne autour d'un axe passant par I parallèle à [001] du cristal, donc perpendiculaire aux plans réciproques ((001)). Ainsi les plans ((001)) tournent dans leurs propres plans et coupent la sphère d'Ewald suivant des cercles parallèles entre eux et équidistants. Le plan ((001)) de rang 0, qui contient les taches pqo, passe par le point I, le plan ((001)) de rang 1, qui contient les taches pq1, passe à la distance $D_{001} = \frac{1}{n_{001}}$ du point I. Le plan ((001)) de rang 2 (taches pq2) à la distance 2 $D_{001} = \frac{2}{n_{001}}$, etc...

Pour rendre possible le dessin graphique, on supposera que la sphère d'Ewald (voir p. 22) est tracée de façon que l'origine I soit le point d'impact du pinceau de rayons X, sur la pellicule photographique : si R_o est la distance CI, on trace donc la sphère d'Ewald à l'échelle $R_o\lambda$; de cette façon le rayon de la sphère n'est plus $\frac{1}{\lambda}$ (en $Å^{-1}$), mais R_o (en cm). Dans ces conditions <u>il faut construire le réseau réciproque à cette même échelle : $R_o\lambda$</u> . La distance entre deux plans réticulaires réciproques sera donc $R_o\lambda / n_{001}$.

B - CHAMBRE DE BRAGG
(fig. 41 et 42)

La pellicule photographique est enroulée dans un cylindre dont l'axe est <u>rigoureusement</u> (à $\frac{1}{100°}$ mm près) l'axe de rotation du cristal. Le pinceau de rayons X tombe sur le cristal à 90° de l'axe de rotation.

Aux différents plans réciproques correspondent, sur le cylindre, des <u>strates</u> parallèles : la strate équatoriale portera les taches pqo, (dues aux plans réflecteurs de la zone [001] et correspondent aux nœuds du plan réciproque ((001)) de rang o, la première strate portera les taches pq1 correspondant aux nœuds du plan ((001)) de rang 1, etc. La photographie des taches sur la pellicule déroulée est appelée diagramme de Bragg. On obtient ainsi une répartition stratifiée des taches, qui facilite leur indexation (fig. 42 bis) :

Indexer une tache, c'est lui attribuer les 3 indices pqr du nœud correspondant du réseau réciproque, et reconnaître par conséquent le plan réticulaire (pqr) qui lui a servi de plan réflecteur (voir p. 54).

1 - DÉTERMINATION DE LA MAILLE CRISTALLINE A L'AIDE DE LA CHAMBRE DE BRAGG

Il faut déterminer les dimensions a b c des arêtes et leurs angles α β γ . a b c sont les périodes principales sur les axes cristallographiques Ox, Oy, Oz; par définition, ce sont les distances nodales :

$$a = n_{100} \qquad b = n_{010} \qquad c = n_{001}$$

Les angles sont définis comme suit : α = yOz β = zOx γ = xOy.

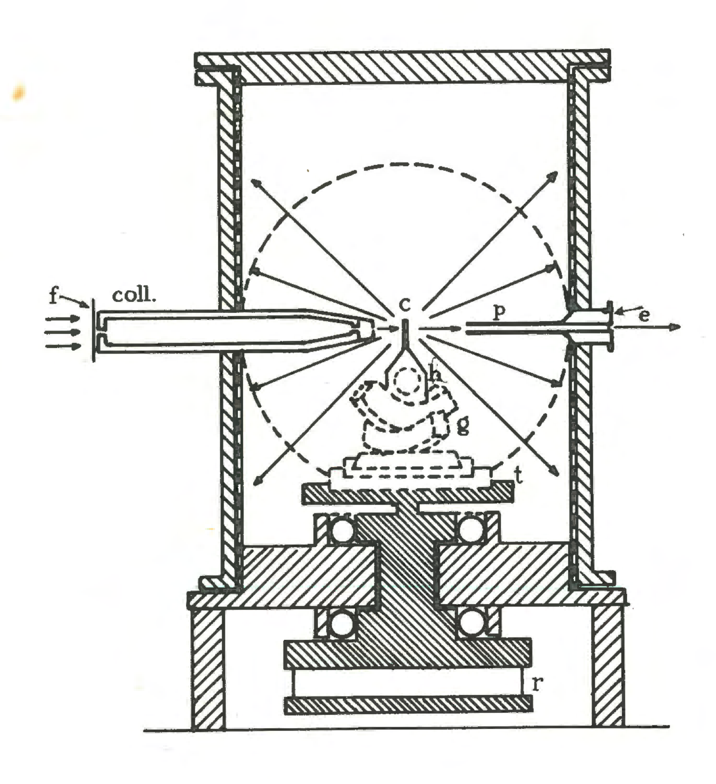


Fig. 41.- Chambre de Bragg (principe)

f : Filtre ; coll : collimateur.
c : Cristal tournant autour de l'arête verticale [001]
p : Piège à rayons X (rayon direct) ; e : écran fluorescent.
g : Montage goniométrique (orientation verticale de l'arête).
h : Réglage en hauteur du cristal.
t : Réglage en translation.
r : Entraînement de la rotation.

Le film est représenté par: ———

La sphère d'Ewald a été représentée à l'échelle $R_o\lambda$ (rayon R_o de la chambre).

La détermination des angles peut être faite par des mesures goniométriques, directement sur le cristal, si celui-ci présente des faces parfaites :

Le goniomètre permet une mesure très précise des angles dièdres entre les faces. Si nous mesurons les angles $\alpha' \beta' \gamma'$ entre les faces (010) et (001), (001) et (100), (100) et (010), nous pourrons calculer les angles $\alpha \ \beta \ \gamma$ entre les arêtes [010] [001] [100] , à l'aide des formules :

(1)
$$\cos\alpha = \frac{\cos\alpha' - \cos\beta' \ \cos\gamma'}{\sin\beta' \ \sin\gamma'}$$
$$\cos\beta = \frac{\cos\beta' - \cos\gamma' \ \cos\alpha'}{\sin\gamma' \ \sin\alpha'}$$
$$\cos\gamma = \frac{\cos\gamma' - \cos\alpha' \ \cos\beta'}{\sin\alpha' \ \sin\beta'}$$

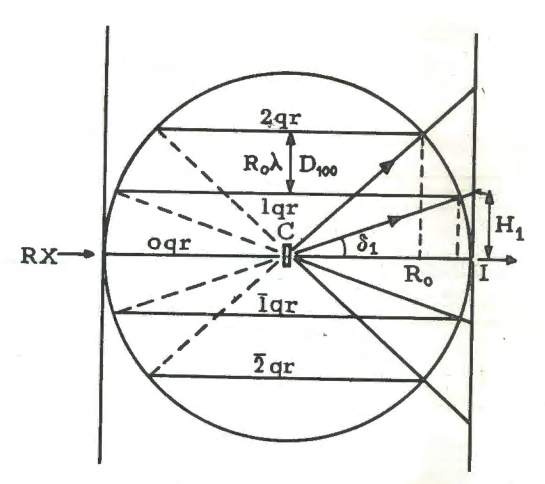


Fig. 42.- Explications des strates.

Le cristal est orienté de façon à ce que [100] soit l'axe de rotation. Les cercles d'intersection de la sphère d'Ewald (rayon R_o) et des plans réticulaires réciproques d'origine I : $((100))_o$ désigné par o q r, $((100))_1$ désigné par 1 q r etc...sont représentés par des droites équidistantes (distance : $R_o\lambda \ D_{100}$).

Le film cylindrique est représenté par 2 génératrices verticales.

Dans le cas où le cristal ne présente pas de faces propres aux mesures goniométriques, les valeurs $\alpha' \ \beta' \ \gamma'$ pourront être mesurées sur le réseau réciproque, quand celui-ci aura pu être construit avec précision à partir des taches de diffraction.

<u>La mesure de la longueur $a = n_{100}$</u> se fait sur le diagramme de Bragg du cristal <u>tournant autour de l'arête</u> [100] . (fig. 42).

On mesure la distance H_1 qui sépare la strate lqr de la strate équatoriale 0qr et on en tire la valeur de $tg\delta_1 = \frac{H_1}{R_0}$; d'où la valeur de $\sin\delta_1$. (fig. 42).

$R_0 \sin\delta_1$ est égal à D_{100} multipliée par $R_0\lambda$, échelle à laquelle on figure le réseau réciproque :

$$\text{d'où} \qquad D_{100} = \frac{\sin\delta_1}{\lambda}$$

D_{100} représente la distance réticulaire entre les plans réciproques ((100)). Or, par définition :

$$D_{100} = \frac{1}{n_{100}} = \frac{1}{a}$$

$$\text{d'où} \qquad a = \frac{\lambda}{\sin\delta_1}$$

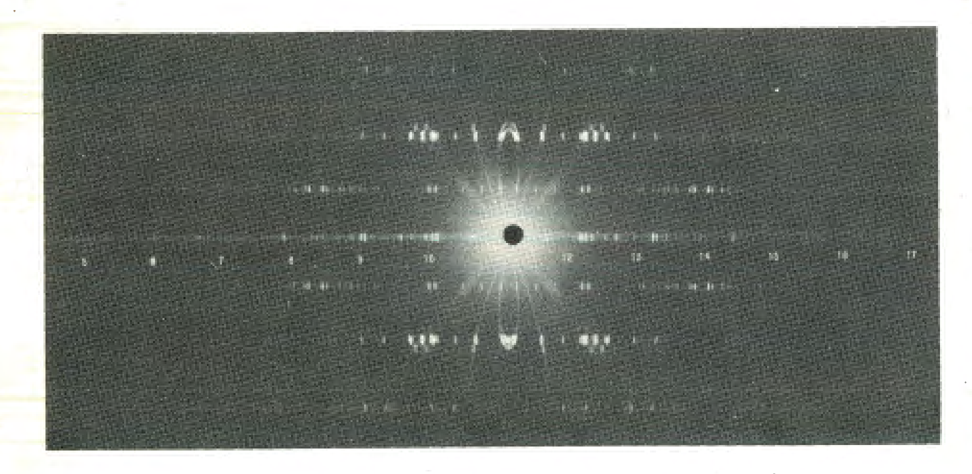


Fig. 42 bis.- Diagramme de Bragg
(Cristal orthorhombique de 2 méthyl - 3 chloro- 1,4 anthraquinone
Rayonnement $Cu_{K\alpha}$ = 1,54 Å filtré)
On distingue sur les taches très intenses, le spectre du rayonnement filtré, étalé en forme de 8, et particulièrement la raie Cu K_β = 1,39 Å qui n'est pas entièrement effacée.

En réalité, pour avoir une mesure plus précise, on mesure non pas la distance H_1, mais 2 H_1 qui sépare la strate lqr de la strate $\bar{1}$qr qui lui est symétrique par rapport à la strate équatoriale; mieux encore, on mesurera la distance qui sépare les deux

strates symétriques les plus éloignées de l'équateur, soit N le numéro d'ordre de ces strates :

$$N\, D_{100} = \frac{\sin\delta_N}{\lambda} = \frac{N}{a}$$

$$a = \frac{N\lambda}{\sin\delta_N}$$

Le calcul d'erreur nous montre que l'erreur relative sur a est beaucoup plus faible; néanmoins il est difficile de préciser la valeur de a à mieux que quelques centièmes d'Angstrom près.

Deux autres diagrammes de Bragg du même cristal, tournant autour des rangées [010] et [001], donneront les valeurs approchées des dimensions $b = n_{010}$ et $c = n_{001}$.

Il sera nécessaire d'améliorer la précision de ces mesures.

<u>Indexation des taches</u> : Nous connaissons maintenant a b c, $\alpha\ \beta\ \gamma$ d'une manière suffisamment précise, pour nous permettre de construire, avec une bonne approximation, le réseau réciproque A, B, C, α', β', γ'. (Voir appendice p. 227).

<u>Taches pqo</u>. La strate équatoriale des taches pqo, que nous trouvons sur le diagramme de Bragg du cristal tournant autour de la rangée [001], nous permet de réajuster le plan réciproque ((001)), à des valeurs plus exactes : $A = N_{100}$, $B = N_{010}$ et γ' (l'angle entre $\vec{A}$ et $\vec{B}$).

On reproduit sur un cercle de rayon R_0, les taches pqo aux positions où elles se présentent sur la strate équatoriale, le point I est le centre du diagramme et les positions des taches sont symétriques par rapport à CI. (fig. 43).

On reproduit sur un papier transparent et à l'échelle $R_0\lambda$ le réseau réciproque plan ((001)), que l'on sait maintenant construire, puisque l'on connait les valeurs de A, B et γ', on fixe l'origine 000 de ce réseau sur le point I.

Lorsque l'on fait tourner ce réseau réciproque autour du point I, les nœuds pqo traversent le cercle. Celui-ci représente non seulement la section équatoriale du film cylindrique dans la chambre de Bragg, mais également la section équatoriale de la sphère d'Ewald, à l'échelle $R_0\lambda$:

Les points où les nœuds pqo traversent le cercle doivent donc coïncider avec les taches pqo.

La coïncidence n'est jamais qu'approchée, à cause d'une part, des erreurs de tracé du dessin et, d'autre part, de la valeur encore approximative des constantes de notre réseau réciproque.

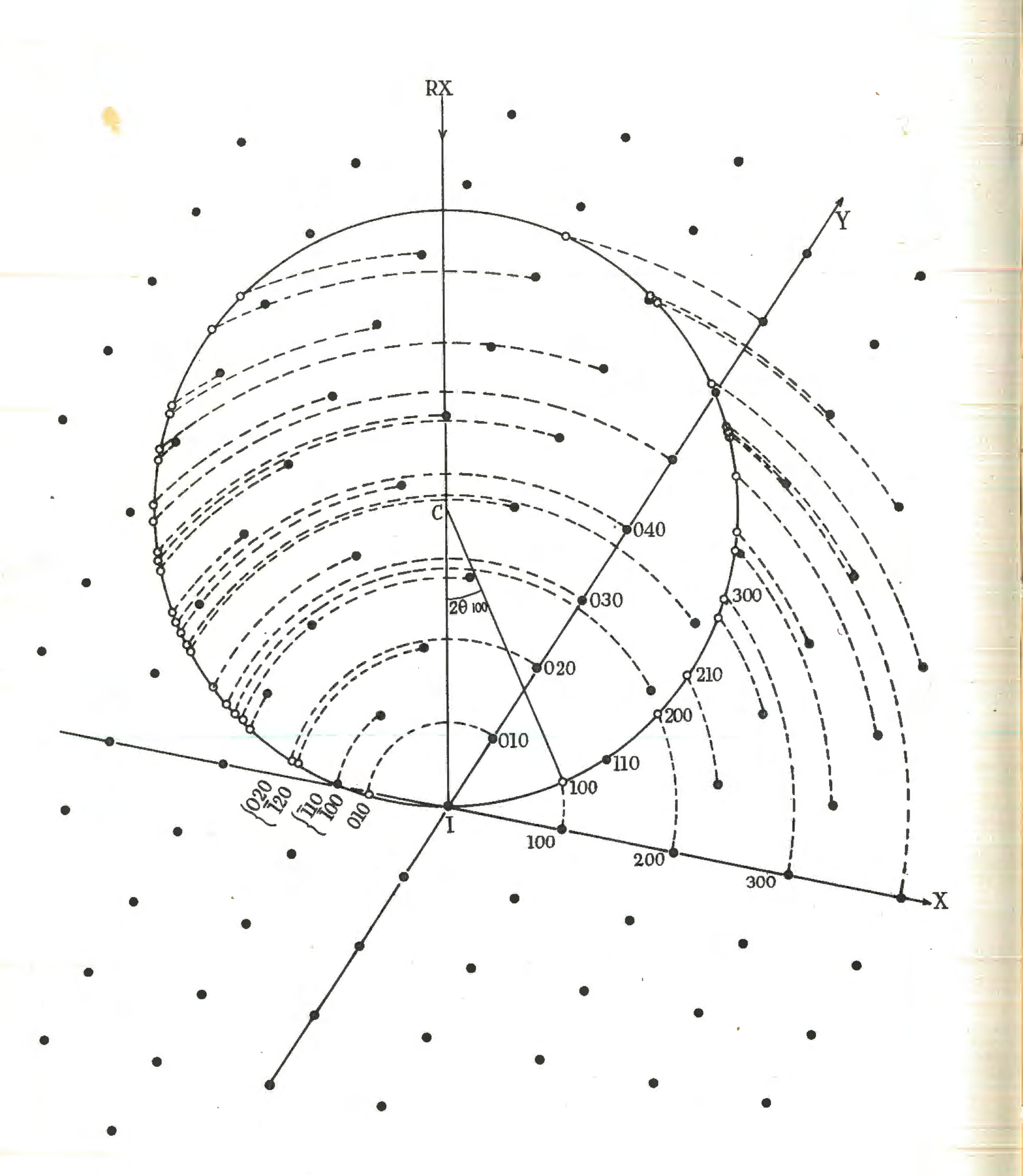


Fig. 43.- Indexation des taches p q o

Le cristal en C au centre de la sphère d'Ewald de rayon R_o.
Le réseau réciproque centré sur I est représenté par les points noirs, il a été construit à l'échelle $R_o\lambda$.
Le cercle représente la section équatoriale de la sphère et du film cylindrique.
Les taches se forment sur le film aux positions marquées par les points blancs.

En s'aidant du graphique et du calcul, on rectifie au mieux ces constantes, de façon que les coïncidences soient aussi parfaites que possible. Les défauts de coïncidence s'expliquent alors par les erreurs d'observation sur la position des taches (la position des taches est connue à 10' près environ).

On a ainsi de bonnes valeurs des distances nodales réciproques N_{100} et N_{010} et de l'angle γ'.

Le même travail est fait sur un autre diagramme du même cristal tournant, autour de l'arête [010] par exemple. La strate équatoriale concerne cette fois le plan réciproque ((010)) et les taches de notations por. On obtiendra ainsi de bonnes valeurs des distances nodales réciproques N_{100} et N_{001} et de l'angle β'.

Enfin le diagramme du cristal tournant autour de l'arête [100] nous permettra de rajuster les valeurs de N_{010} et N_{001} et de l'angle α'.

La connaissance exacte de $A = N_{100}$, $B = N_{010}$, $C = N_{001}$ et des angles α' β' γ' du réseau réciproque nous permet de calculer les distances réticulaires réciproques D_{100}, D_{010}, D_{001} et leurs inverses $n_{100} = a = \frac{1}{D_{100}}$, $n_{010} = b = \frac{1}{D_{010}}$, $n_{001} = c = \frac{1}{D_{001}}$, paramètres de la maille du réseau de Bravais du cristal; de même les angles α' β' γ' sont maintenant connus et les formules (1) nous permettent de calculer les angles correspondants du réseau cristallin.

Ce travail nous permet de préciser les paramètres a b c à moins du centième d'Ångstrom, et les angles α β γ à quelques minutes près. Si l'on veut obtenir une précision plus grande, il nous faudra tenir compte des imperfections mécaniques de la chambre de Bragg et faire les corrections nécessaires. Mais cette précision n'est indispensable que dans des cas très particuliers.

Il nous est facile d'indexer maintenant chaque tache du plan équatorial : on notera chacune des taches avec les indices pqo du noeud réciproque qui vient en coïncidence avec elle, au cours de la rotation du réseau réciproque autour de I.

Taches pql. Nous utiliserons le même procédé graphique, à titre de première approximation et, comme précédemment, nous rectifierons le résultat par le calcul.

La figure 40 nous montre que le plan réciproque $((001))_1$ qui porte les noeuds pql coupe la sphère suivant un cercle de rayon R_o^1.

$$R_o^1 = R_o \cos \delta_1 \qquad \text{avec, pour définir } \delta_1 \ :$$

$$\text{tg}\, \delta_1 = \frac{H'}{R_o} \quad \text{ou} \quad \sin \delta_1 = \lambda\, D_{001}\,.$$

Pendant la rotation du réseau réciproque autour de l'axe IZ', les nœuds pql passeront sur ce cercle.

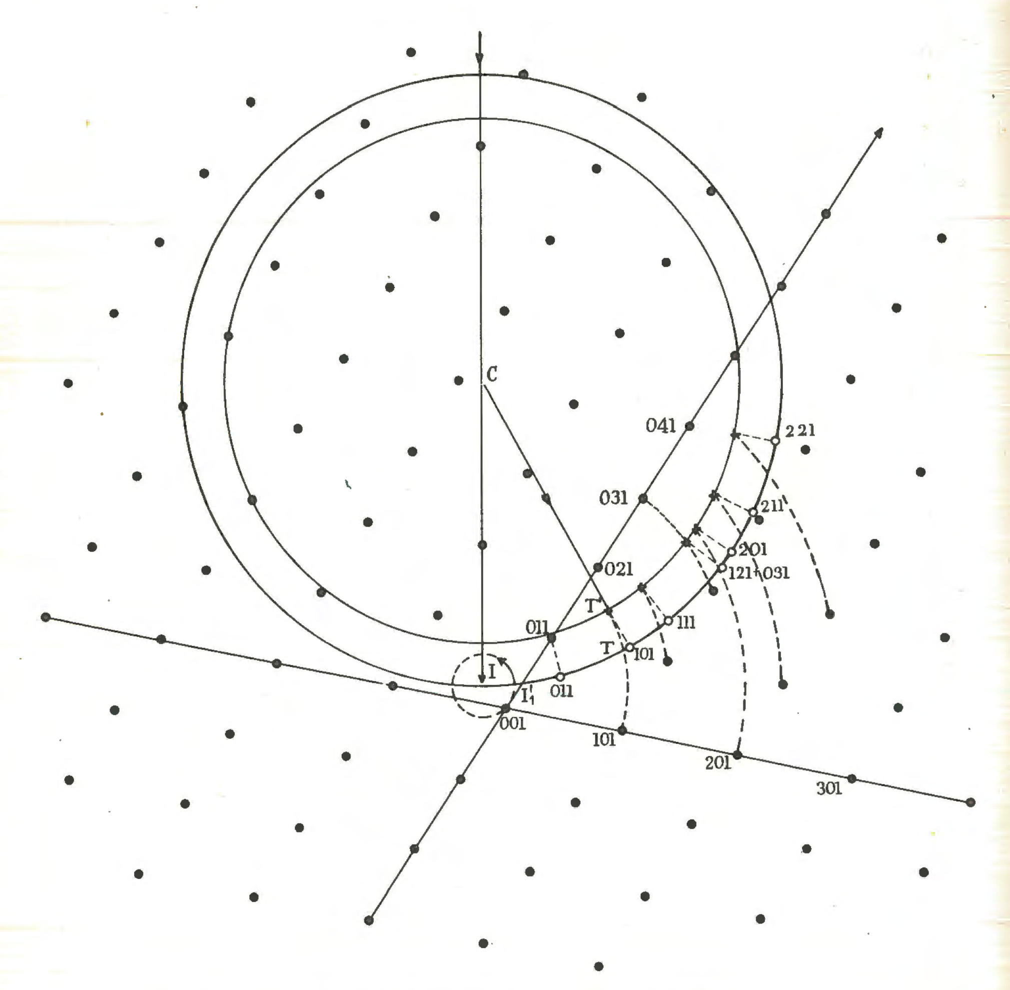


Fig. 44.- Indexation des taches p q l (cas d'un cristal triclinique)

Les sections horizontales de la sphère d'Ewald et du film cylindrique sont représentées par le petit et le grand cercle.
Les nœuds franchissent la sphère sur les points marqués d'une croix, et les taches se forment sur le film cylindrique aux points blancs.

Projetons la figure 40 sur le plan équatorial : nous dessinons le cercle R'_0. Plaçons les taches pql sur le grand cercle R_0 qui représente la projection du cylindre (film), une tache T sur le cylindre se représente, sur la sphère, à l'intersection T' du rayon CT avec le cercle R'_0.

Le plan réciproque $((001))_1$ est identique au plan réciproque $((001))_0$, dont il dérive par la translation $\vec{N}_{001}$. Nous pourrons donc utiliser le réseau plan réciproque établi (avec précision grâce aux opérations précédemment faites) pour le plan équatorial des taches.

Mais la translation N_{001} ici représentée à l'échelle $R_0\lambda$ ($I\,I_1 = R_0\lambda\ N_{001}$), n'est pas toujours confondue avec l'axe de rotation IZ' du réseau réciproque. Ce n'est que dans le cas où N_{001} est perpendiculaire aux plans ((001)), que l'origine (notée 001) du plan réciproque $((001))_1$ se projette sur le point I : dans le cas des systèmes à axes rectangulaires (cubique quadratique, hexagonal, rhomboédrique, orthorhombique) et dans le cas particulier du système monoclinique, lorsque le cristal tourne autour de la direction b de son axe binaire.

Dans les autres cas, l'origine 001 se projette en un point I'_1 : la distance II'_1 est la projection du vecteur de translation II_1 sur le plan ((001)). Lorsque le cristal tourne autour de son axe [001] le réseau réciproque tourne autour de la direction parallèle IZ' : I' décrit autour de I un petit cercle. Si celui-ci traverse le cercle R'_0 la tache 001 sera présente sur le film.

Lorsque nous faisons tourner le réseau polaire autour de Z', les nœuds du réseau polaire doivent franchir le cercle R'_0 aux points où nous avons rapporté les taches de diffraction. Cela nous permettra de préciser les indices pql de chacune des taches et, s'il le faut, de rectifier la valeur du vecteur $I\,I'_1$, dans le cas où les angles α' et β', que la rangée réciproque [[001]] fait avec les rangées [[010]] et [[100]], ne seraient pas suffisamment précisés.

On opèrera de même avec les taches de la 2e strate, de la 3e strate, etc... en utilisant les cercles $R''_0 = R_0 \cos\delta_2$, $R''' = R_0 \cos\delta_3$ et les translations $2\,\vec{II'_1}$ et $3\,\vec{II'_1}$.

REMARQUES - La méthode de Bragg présente un inconvénient pour la reconstitution exacte de la figure de diffraction du cristal dans l'espace réciproque; il arrive fréquemment que deux ou plusieurs taches appartenant à la même strate correspondent à peu près à la même distance réticulaire : ces taches se superposent sur le cliché et il est difficile de mesurer l'intensité de chacune d'elles. Pour les séparer, on se borne à faire osciller le cristal, au lieu de le faire tourner : les taches qui se superposent se formant pour des positions différentes du cristal on arrivera ainsi à les distinguer. Mais ce procédé de "rotation partielle" présente des inconvénients :

Il faut que la vitesse de rotation du cristal soit uniforme, même au moment où le mouvement change de sens, au cours d'un

aller-retour, ceci peut être réalisé par un système de came cardioïde poussant un levier solidaire de l'axe de rotation du cristal.

Il faut que l'on puisse comparer les clichés successifs que l'on réalisera pour chacun des domaines d'oscillation; pour cela ces domaines d'oscillation doivent empiéter largement les uns sur

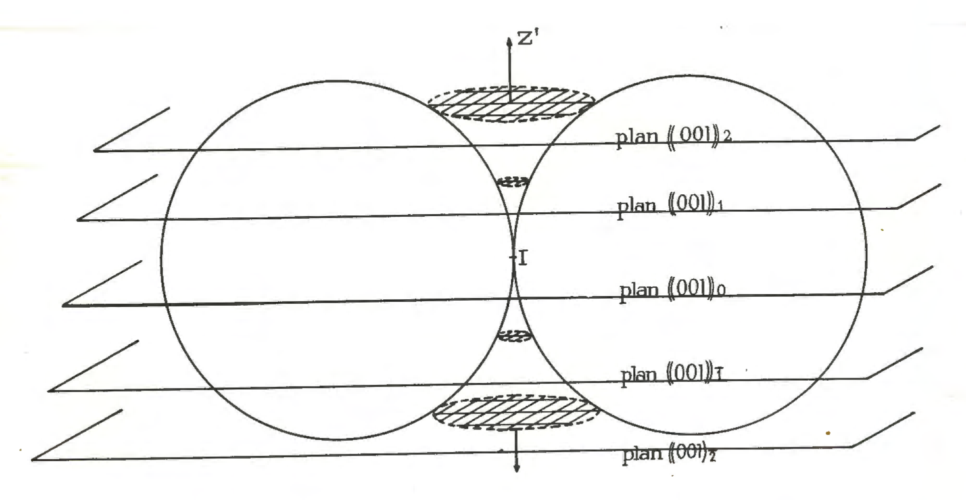


Fig. 45.- Zone aveugle de la chambre de Bragg.

Il revient au même de faire tourner le réseau réciproque (représenté schématiquement par les plans réciproques) autour de l'axe IZ', la sphère d'Ewald étant immobile, que de faire tourner la sphère d'Ewald autour de IZ', le réseau étant immobile. La sphère balaie un volume de l'espace réciproque en forme de tore. Les nœuds qui sont extérieurs au tore appartiennent à la zone aveugle : ils sont représentés par un quadrillage sur les plans réciproques.

les autres : ainsi deux clichés successifs comporteront certainement un certain nombre de taches communes qui serviront à étalonner les intensités des autres taches et finalement à les réduire à la même échelle de mesure.

Cette méthode nécessite de nombreux clichés que l'on "raccorde" avec quelque difficulté; elle est longue, fastidieuse, et, au demeurant, peu sûre en ce qui concerne les intensités des taches.

Un deuxième inconvénient de la chambre de Bragg vient de l'existence d'une "zone aveugle" qui correspond au domaine de l'espace réciproque, autour de l'axe de rotation IZ', qui ne traverse pas la sphère d'Ewald : les nœuds compris dans cette zone aveugle ne s'inscrivent pas sur les diagrammes (fig. 45).

C - CHAMBRE DE WEISSEMBERG

La chambre de Weissemberg est une modification de la chambre de Bragg. Le principe est de séparer nettement toutes les taches du cliché, même celles qui, appartenant à la même strate, ont des distances réticulaires identiques, il suffit de pouvoir repérer la position du cristal au moment de la réflexion sur chaque famille de plans réticulaires.

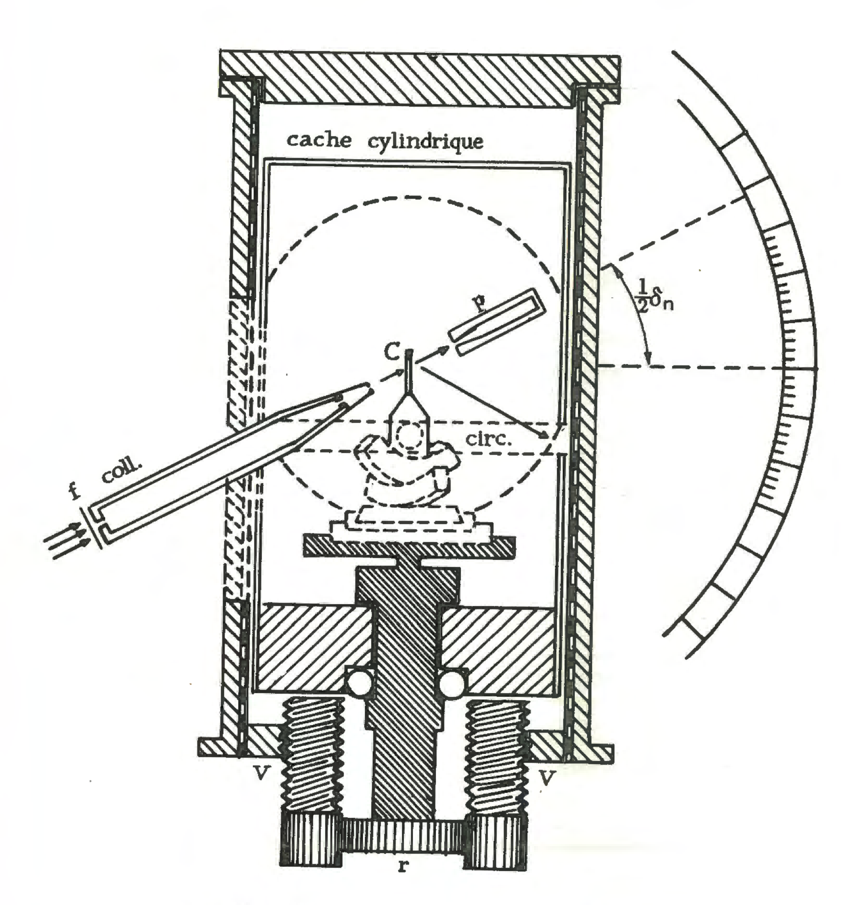


Fig. 46.- Chambre de Weissemberg (principe)

Equipement en "équi-inclinaison".

Le cache cylindrique est fixé au bâti dans la position où la fente circulaire (circ.) laisse passer les rayons diffractés pq $\bar{n}$. Le film et la chambre cylindrique se déplacent verticalement grâce aux vis sans fin (V) entraînées par le mouvement de rotation r.

Pour cela, le film est porté sur un châssis cylindrique, animé d'un mouvement de translation parallèle à l'axe du cylindre. Le mécanisme qui règle cette translation est tel que le déplacement du film est proportionnel à l'angle de rotation du cristal. Ainsi deux taches qui seraient confondues lorsque le film est fixe, seront décalées en hauteur sur le film mobile, puisqu'elles ne se produisent pas au même angle de rotation du cristal.

Considérons une tache sur le film : l'abscisse (équateur du film) donne l'angle 2θ de Bragg, tandis que l'ordonnée (génératrice du cylindre) donne l'angle α de rotation du cristal. (fig. 47).

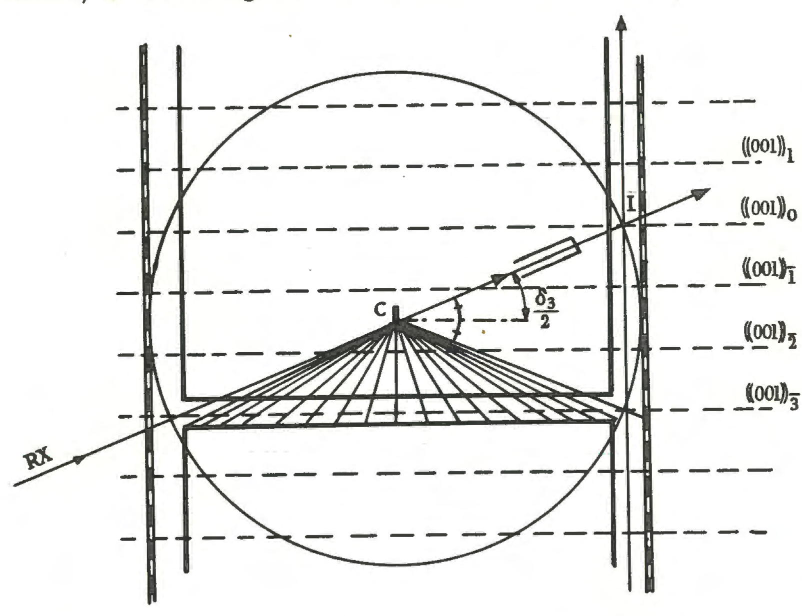


Fig. 46 bis.- Schéma de la disposition "équi-inclinaison" pour les taches pq $\bar{3}$.

On ne peut photographier qu'une strate à la fois, car les taches d'une seule strate occupent toute l'étendue du film, il faut donc isoler les strates et les étudier l'une après l'autre : à cet effet un cache cylindrique en métal est interposé entre le cristal et le film. Ce cache comporte une fente circulaire horizontale que l'on règle à la hauteur de la strate que l'on veut photographier.

L'indexation des taches se fait ensuite d'une manière quasi automatique, grâce au canevas de Weissemberg (fig. 47). Ce canevas comporte deux réseaux de courbes : une courbe du premier réseau comporte toutes les taches qui ont même valeur de p, une courbe du deuxième réseau comporte toutes les taches qui ont même valeur de q; les taches se placent aux intersections de ces deux réseaux et leur notation pqo en résulte immédiatement.

On remarquera que les taches correspondent aux ordres successifs de réflexion sur une même famille de plans se trouvant sur des droites parallèles; ainsi la droite p00 porte les nœuds 100, 200, 300..., la droite 0q0 porte les nœuds 010, 020, 030..., les nœuds 110, 220, 330 sont portés sur une autre droite, etc...

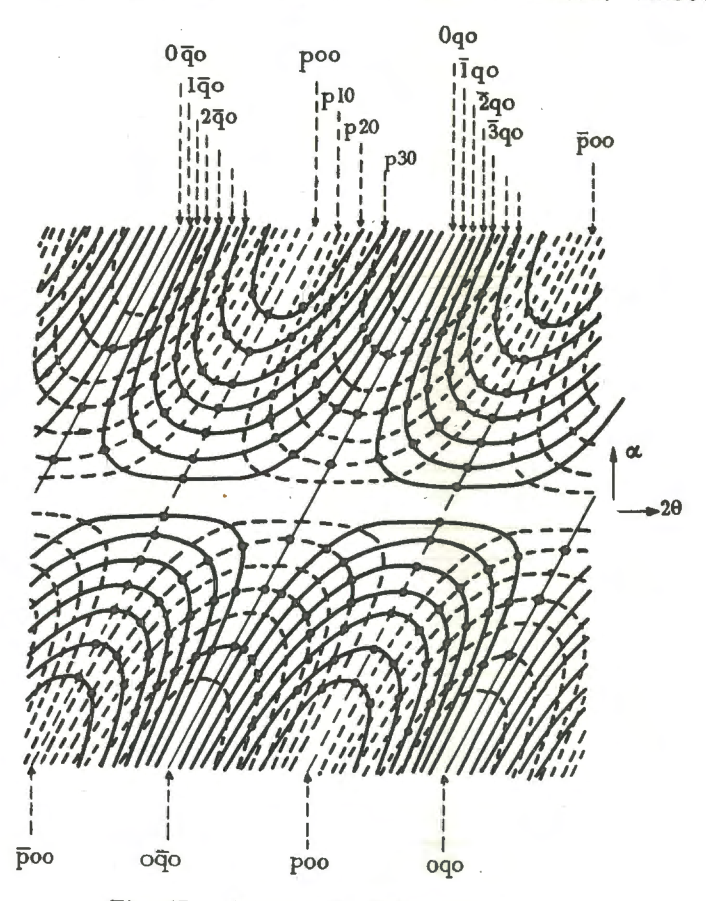


Fig. 47.- Canevas de Weissemberg.

La notation de la tache correspond aux coordonnées p, q, des courbes. Ex. : $\bar{2}30$ à l'intersection de la courbe $\bar{2}$ q o et la courbe p 3 o.

L'utilisation la plus rationnelle de la chambre de Weissemberg consiste à la disposer en "équi-inclinaison" : pour photographier la strate 0, le pinceau de rayons X tombe à 90° de l'axe de rotation et la fente circulaire du cache est fixée au niveau zéro. Pour photographier une strate d'ordre N, on règle l'incidence des rayons X de façon qu'il fasse l'angle $\frac{1}{2}\delta_N$ avec l'axe de rotation de cristal, et la fente circulaire est fixée à la latitude $-\frac{1}{2}\delta_N$: on supprime ainsi toute "zone aveugle". Fig. 46 bis).

Les clichés "de Weissemberg" présentent encore un défaut. Par suite du mouvement d'oscillation du film, les taches apparaissent fréquemment glissées, en particulier celles qui sont dans les parties horizontales des courbes du canevas; Ces taches ne présentent pas la même forme que les autres : il est délicat de comparer les intensités de taches de formes différentes. Aussi les intensités de ces taches sont mesurées avec quelque incertitude.

D - RÉTIGRAPHE DE JONG

Cet appareil permet "la photographie directe du réseau réciproque plan par plan".

Son principe est simple : c'est une réalisation mécanique de la construction géométrique d'Ewald.

Le pinceau lumineux traverse obliquement le cristal C et tombe en I sur une plaque photographique ou un film taillé en cercle. Le cristal tourne autour d'une arête, [001] par exemple, dans l'axe d'un petit moteur à mouvement lent. L'axe du moteur est rigoureusement perpendiculaire à la plaque photographique. Celle-ci tourne dans son plan autour de I, à la même vitesse et

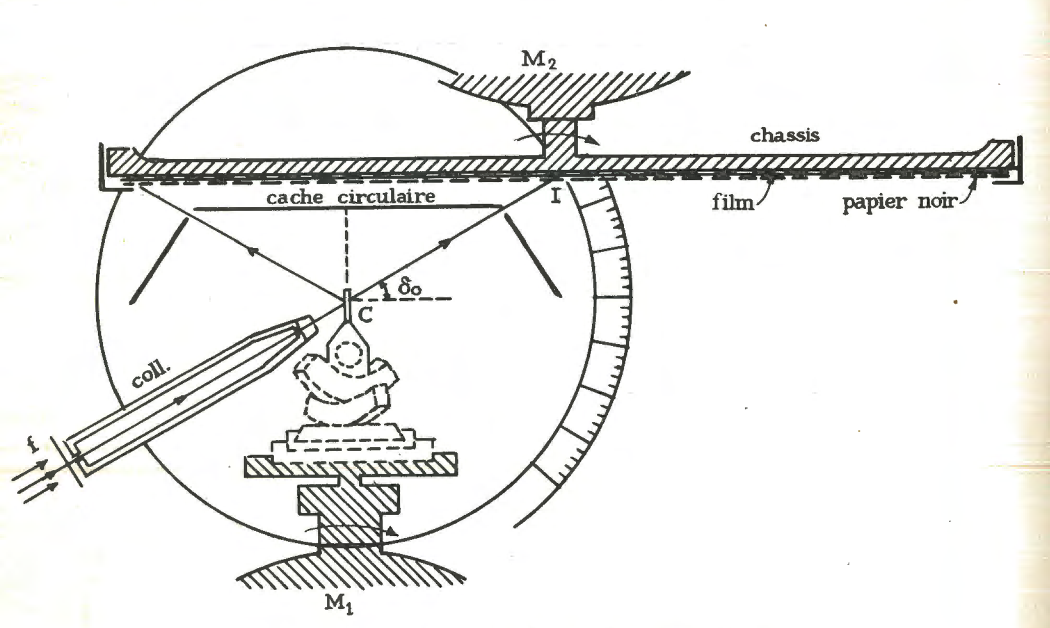


Fig. 48.- Rétigraphe de De Jong (principe) Photographie du plan $((001))_0$.

dans le même sens que le cristal (le moteur d'entraînement de la plaque et celui d'entraînement du cristal sont des moteurs synchrones identiques tournant en sens inverses).

Soit R_0 la distance CI, et construisons le réseau réciproque du cristal à l'échelle $R_0\lambda$ (fig. 48bis).

Dans ces conditions, le film est confondu avec le plan réticulaire réciproque ((001)) de rang 0 et il tourne en même temps que ce plan réticulaire autour de l'axe passant par I.

Supposons tracé, sur le film, le réseau réciproque $((001))_0$, à l'échelle $R_0\lambda$. Les nœuds pqo de ce plan toucheront la sphère d'Ewald, lorsqu'ils franchiront le petit cercle, intersection de ((001)) (c'est-à-dire du film) avec la sphère d'Ewald. Les rayons diffractés par les plans (p q o) du cristal sont donc, lorsque la condition de Bragg est réalisée, forcément confondus avec une génératrice du cône de sommet c, et dont le petit cercle est la base.

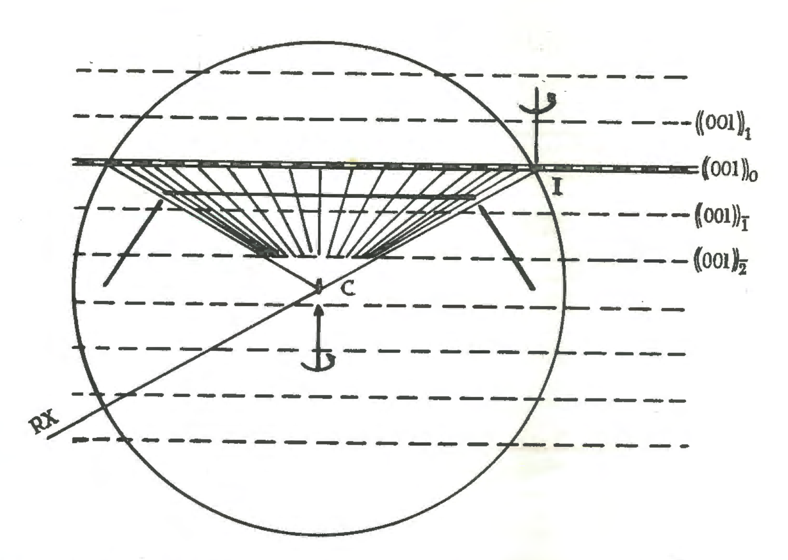


Fig. 48 bis.- Rétigraphe : schéma pour la photographie du plan $((001))_0$.

Pour ne laisser passer que les rayons diffractés par ces plans (p q o) il faut placer entre le cristal et le film, un écran percé d'une fente circulaire qui définit les génératrices de ce cône.

Cet écran à fente circulaire étant placé, le rayon "réfléchi" par un plan p q o se formera lorsque le nœud p q o du réseau réciproque supposé tracé sur le film passera sur le petit cercle :

L'impression photographique de la tache pqo se place sur le noeud pqo. Ainsi les taches formées sur le film dessinent le réseau ((001)) de rang 0.

Les rayons diffractés par tout autre plan que les plans (p q o), par exemple par un plan (p q 1), sont arrêtés par l'écran, car ils correspondent aux génératrices d'un autre cône que celui qui est délimité par la fenêtre circulaire.

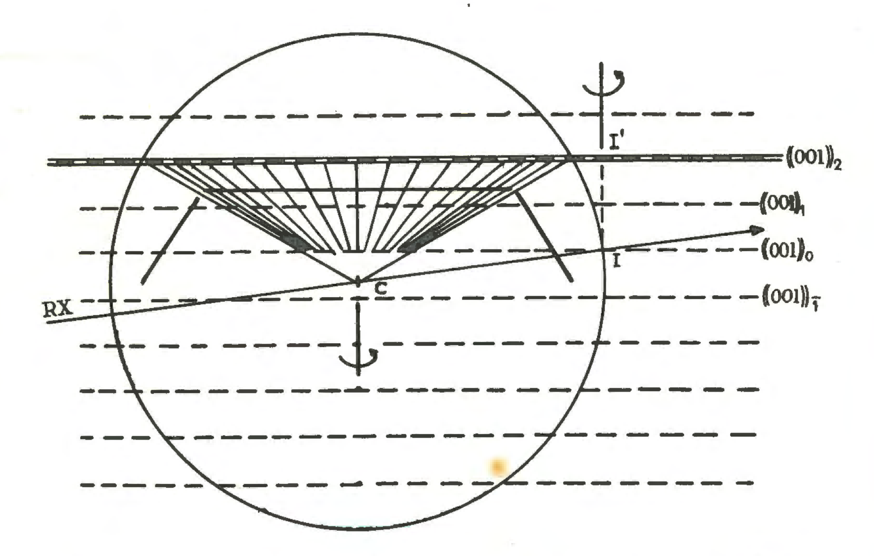


Fig. 49.- Rétigraphe : schéma pour la photographie du plan $((001))_2$ (disposition "cône constant")

La photographie des plans ((001)) de rang 1 (taches p q 1), de rang 2 (taches p q 2), etc. s'obtiendra de la façon suivante (fig. 49):

Sans changer la position de l'écran circulaire ni la position de la plaque, nous faisons tourner l'ensemble de l'appareil (variation de l'angle α d'incidence), de façon à amener le point I à la distance D_{001} ($\times R_0\lambda$) de la plaque. La plaque est alors confondue avec le plan réciproque ((001)) de rang 1. Mais il faut encore qu'elle tourne autour de l'axe de rotation du réseau réciproque, c'est-à-dire de l'axe passant par I : une translation latérale amènera le centre de la plaque sur cet axe. Même technique pour les plans suivants, jusqu'à ce que l'angle d'incidence soit égal et de sens contraire à l'angle δ_0 qui nous a servi pour photographier le plan ((001)) de rang 0.

Pour les plans suivants, on opère en <u>équi-inclinaison</u> : on règle l'incidence δ, la position du cache circulaire et la position de la plaque : l'angle δ de façon que l'intersection de l'axe réci-

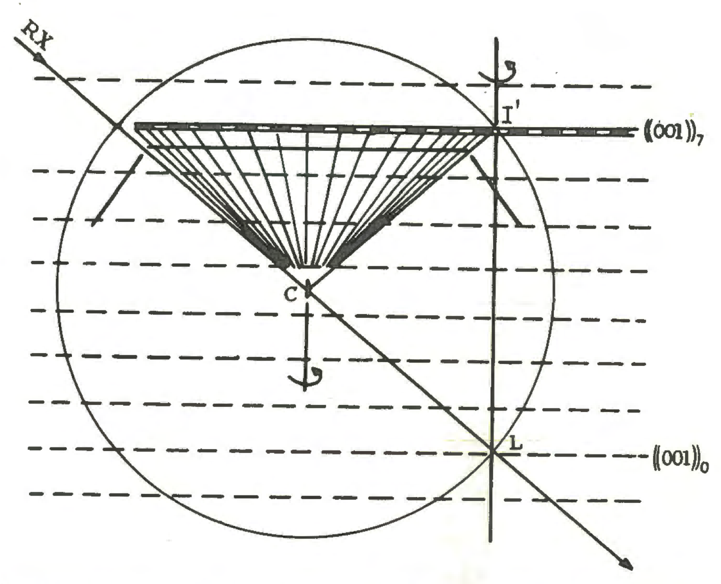


Fig. 49 bis.- Rétigraphe : schéma pour la photographie du plan $((001))_7$ (disposition "équi-inclinaison")

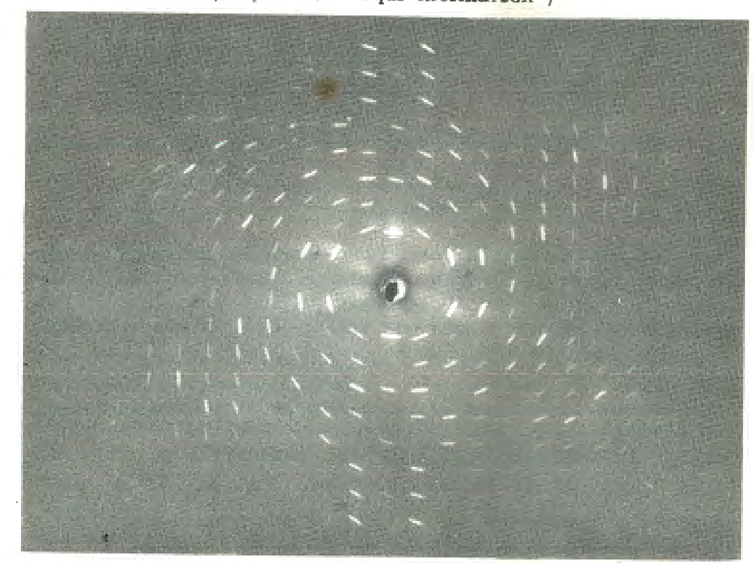


Fig. 50.- Retigramme

Les centres des taches sont disposés régulièrement sur un réseau bipériodique (ici à maille rectangle) : il s'agit du plan réciproque ((001)) d'un cristal orthorhombique, le 9-cyano-anthracène. La forme allongée des taches provient de l'obliquité des rayons diffractés tombant sur le film.
La disposition en apparence spiralée provient des positions relatives du cristal au moment ou chacune des taches s'est formée : pour chaque tache le cristal se trouve dans le plan normal au film, passant par l'axe d'allongement de la tache.

proque de rotation coupe le plan ((001)) d'ordre n sur la sphère d'Ewald (point I'); la plaque, par translation latérale et arrière, afin que son centre de rotation soit confondu avec cette intersection; le cache circulaire, pour qu'il délimite le cercle d'intersection du plan de la plaque avec la sphère d'Ewald.

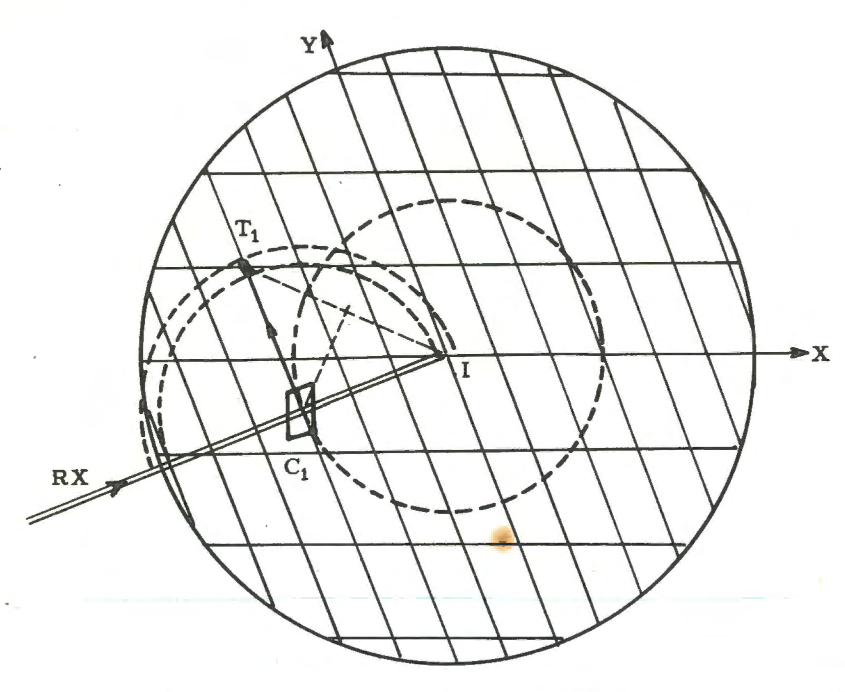


Fig. 50 bis.- Rétigramme : positions du cristal (C_1), du rayon incident (C_1I), du rayon diffracté (C_1T_1) et de l'écran circulaire, par rapport au film, au moment où la tache T_1 s'est formée; le film est supposé immobile : il faut alors supposer que les rayons X tournent autour de I, et que le cristal, sans changer d'orientation, décrit le cercle C_1I.

La ressemblance du rétigraphe, fonctionnant ainsi, et du Weissemberg en <u>équi-inclinaison</u> est frappante : les seules différences sont que, dans le rétigraphe, la pellicule sensible est confondue avec le plan à photographier, tandis que dans le Weissemberg, elle entoure le cristal et qu'elle se déplace par rapport au réseau réciproque.

Les avantages des rétigrammes (diagrammes obtenus sur un rétigraphe) sont les suivants : l'indexation des taches est immédiate, puisqu'elles dessinent le réseau réciproque; les taches y ont toutes la même forme (elles tombent sur le film, immobile par rapport à elles, avec la même incidence) : cela facilite la comparaison des intensités des taches et leur mesure.

L'inconvénient du rétigraphe est qu'il présente une "zone aveugle", d'ailleurs plus réduite que celle de la chambre de Bragg, qui interdit de photographier les noeuds du réseau réciproque très proches de l'axe de rotation dans les premiers plans ((001)). Cet inconvénient n'existe plus dès qu'on emploie l'appareil en équi-inclinaison.

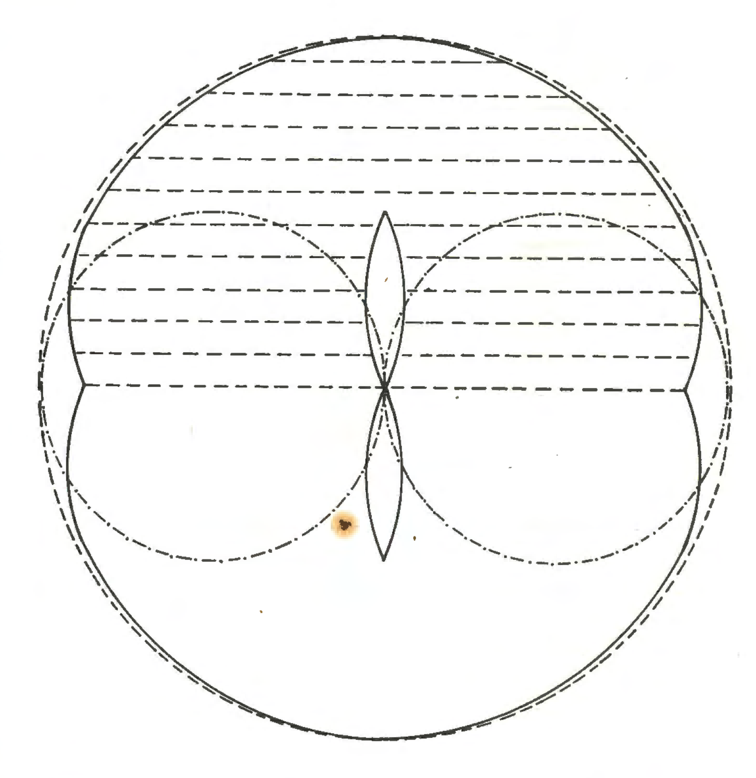


Fig. 51.- Zone aveugle du rétigraphe : en trait plein. Par comparaison : zone de la chambre de Bragg (en traits-points). Le Weissemberg équi-inclinaison n'a pas de zone aveugle, le cercle en traits discontinus représente la sphère de résolution ($R = 2/\lambda$).

E - CALCUL DE $|F(pqr)|^2$

Quel que soit l'appareil de mesure (chambre d'ionisation, compteur à scintillations, compteur Geiger (G.M.) ou noircissement photographique), la mesure que l'on fait est celle d'une quantité d'énergie, ou, si l'on veut, d'une quantité de photons : celle qui tombe sur la sphère d'Ewald pendant la durée du passage d'un noeud pqr sur cette sphère.

On ne cherche pas à faire des mesures absolues, étant donné la difficulté de ces mesures et le grand nombre de taches à mesurer; mais seulement des mesures relatives d'énergies.

Si $\vec{F}$ (pqr) est l'amplitude diffractée par les plans (pqr), $|\vec{F}\,(pqr)|^2$ est théoriquement l'intensité diffractée et $|\vec{F}\,(pqr)|^2 \times \Delta S$ l'énergie correspondante (ΔS section du faisceau diffracté).

En réalité, si F(pqr) est l'amplitude diffractée, l'énergie diffractée Q(pqr) n'est pas $\approx |F(pqr)|^2$: il faut tenir compte: a) de la polarisation, b) du facteur de Lorentz.

a) Correction de polarisation

Si l'on décompose la vibration incidente en deux composantes, l'une dans le plan d'incidence et l'autre perpendiculaire au plan d'incidence, cette dernière seule est diffusée sans altération.

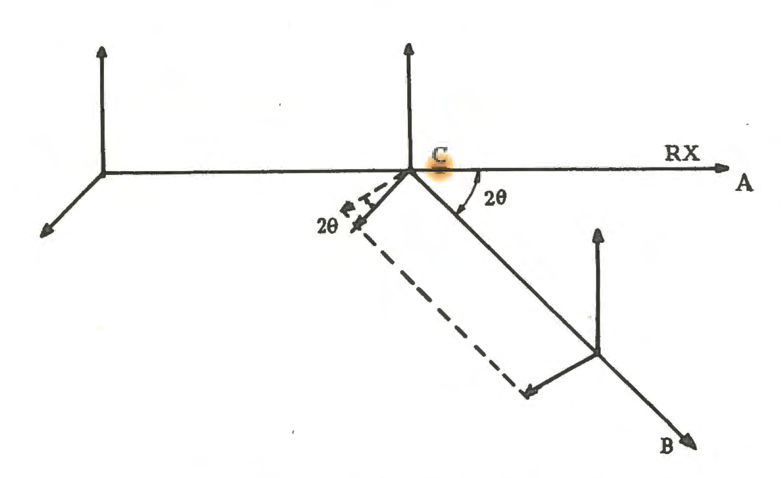


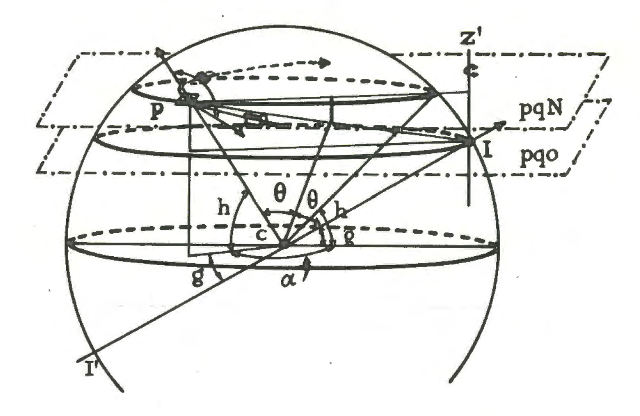
Fig. 52.- Explication du facteur de Thompson.

C Centre de diffusion des rayons X.
Le plan de diffusion A C B est supposé horizontal. La vibration est décomposée en une composante verticale (non modifiée) une composante horizontale (modifiée). Les énergies transportées par ces deux composantes s'ajoutent.

L'autre ne diffuse dans la direction 2θ que la composante à la normale au rayon diffusé; elle est donc multipliée par cos 2θ. D'où le premier facteur de correction de polarisation :

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta)$$

P est encore appelé facteur de Thompson.



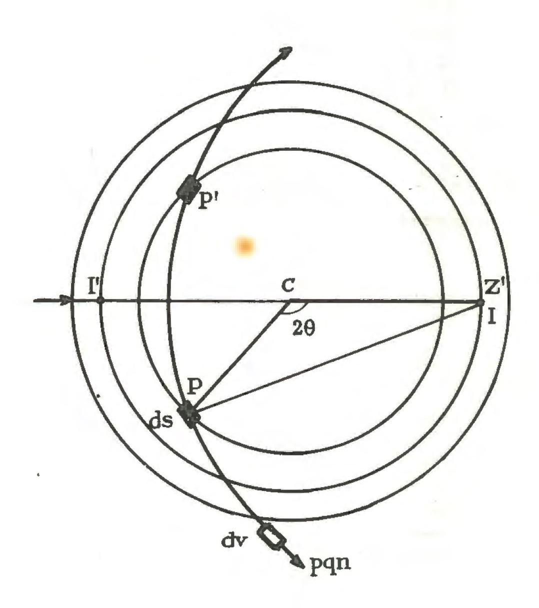


Fig. 53.- Explication du facteur de Lorentz.

Les rayons X traversent la sphère de I' en I. Le cristal est en C, et tourne autour de l'axe vertical (normal à la 2e figure) le noeud pqr de l'espace réciproque en tournant autour de l'axe IZ', normal à la figure, rencontre la sphère d'Ewald aux points P et P'. La sphère d'Ewald est représentée par 3 cercles: le cercle équatorial, le cercle passant par I ou I', le cercle intersection du plan dans lequel tourne le noeud pqn. Celui-ci est représenté sous forme d'un élément dv de l'espace réciproque. En passant sur la sphère l'élément dv "dépose" son énergie sur une surface (ds) hachurée. C'est cette énergie que l'on mesure effectivement sur le rayon diffracté CP. ds dépend de la distance de pqr à l'axe IZ' et de sa hauteur au-dessus du plan équatorial.

b) Du temps de passage d'un nœud réciproque (de volume ΔV) à travers la sphère d'Ewald (fig. 53)

Donc de l'incidence suivant laquelle la trajectoire de ce nœud aborde cette sphère. D'où le deuxième facteur de correction (facteur de Lorentz ou facteur cinématique) :

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta \left(1 - \frac{\sin^2\alpha}{\sin^2\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

avec $$\frac{\sin^2\alpha}{\sin^2\varepsilon} = \frac{\sin^2 h + \sin^2 g - 2 \sin h \sin g \cos 2\theta}{\sin^2 2\theta}$$

g est l'angle d'incidence du pinceau de rayon X (inclinaison du rayon incident sur le plan normal à la rangée de rotation). h est le complément de l'angle d'ouverture du cône des rayons diffractés isolés par la fente circulaire, ou, si l'on veut, la latitude du cercle intersection du plan réciproque étudié avec la sphère de rayon R. θ est l'angle de réflexion de Bragg.

Finalement on écrit : $Q\,(pqr) = L.P.\,|F\,(pqr)|^2$

Q (pqr) est proportionnelle à l'énergie mesurée sur la tache pqr.

Lorsqu'on veut déterminer $|F\,(pqr)|^2$, on utilisera :

$$|F\,(pqr)|^2 = \frac{K}{L\,P}\,Q\,(pqr)$$

Le coefficient K est le coefficient de proportionnalité, le même pour toutes les taches d'un même cliché.

$\frac{1}{LP}$ est donné en fonction de θ (angle de Bragg) ou de $R = \frac{2 \sin\theta}{\lambda}$, par des tables.

c) Corrections d'absorption

Cette formule ne tient pas compte des phénomènes d'absorption des Rayons X pendant leur traversée du cristal. L'absorption n'est pas négligeable, surtout si le cristal est composé d'atomes lourds, dont le pouvoir d'absorption est élevé.

Lorsque le cristal présente une forme polyédrique, il est difficile de calculer le coefficient A d'absorption ($A < 1$), et ce coefficient serait différent pour chaque tache, puisque les chemins parcourus par les rayons X dans le cristal sont différents (fig. 54).

C'est la raison pour laquelle on s'efforce de tailler le cristal, soit sous forme de sphère, soit, ce qui est plus facile, sous forme de cylindre de faible diamètre (0,2 à 0,4 mm).

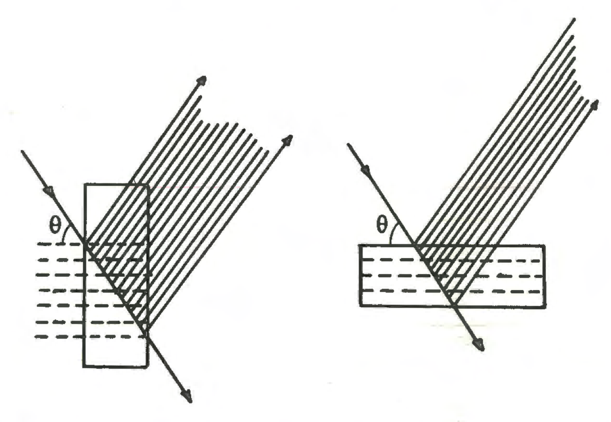


Fig. 54.- Correction d'absorption : pour un même angle de Bragg, les trajets parcourus par les rayons dans le cristal dépendent de l'orientation du cristal.

Ainsi le trajet des rayons à l'intérieur du cristal est le même pour les rayons diffractés d'une même strate réciproque, et il est facile de calculer le rapport des valeurs de A affectées à des strates différentes.

Pratiquement on ne tient compte de cette correction que pour les cristaux très absorbants.

d) Extinctions primaire et secondaire :

Ces phénomènes ne sont sensibles que sur les taches dont l'intensité est suffisamment forte.

Un cristal n'est jamais l'équivalent d'un réseau parfait : des "dislocations" le découpent en petits éléments qui constituent une véritable mosaïque.

Chaque "élément mosaïque" peut être considéré comme un petit cristal parfait, mais il diffère de ses voisins par une légère désorientation (quelques minutes d'angle) autour de l'orientation moyenne. Les tailles de ces éléments mosaïques sont très variables : de l'ordre de quelques centièmes de micron par exemple.

Un cristal parfait serait un très mauvais diffracteur pour les rayons X (fig. 55).

En effet un rayon qui se "réfléchit" sur un plan atomique, le n^e par exemple, se réfléchit une seconde fois sur le plan précédent,

le (n-1)^{e}, et le rayon, deux fois réfléchi, interfère avec le rayon direct: l'effet de ces interférences est de diminuer très rapidement l'intensité du rayon direct qui "s'éteint" pratiquement en quelques microns. Pour une réflexion intense, la partie vraiment efficace du cristal se limite à une étroite lisière à la surface. Le cristal parait d'autant plus opaque aux rayons X, que la tache observée est plus forte : Pour une tache très intense, l'intensité observée Q (pqr) arrive à n'avoir aucune commune mesure avec la valeur théorique $|F\,(pqr)|^2$.

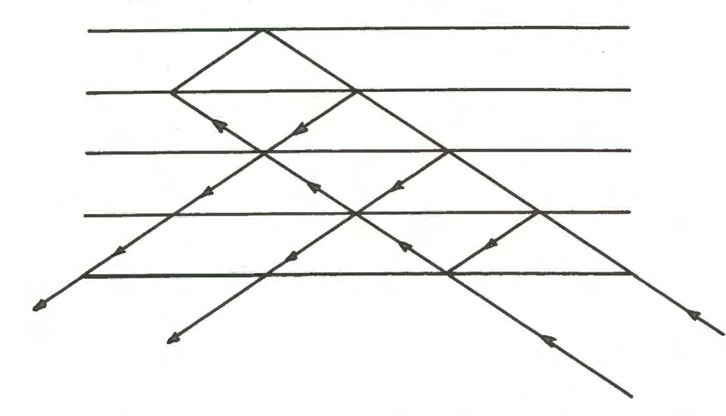


Fig. 55.- Extinction primaire dans un cristal parfait. Les réflexions multiples sur les plans (pqr) créent des déphasages π sur les rayons directs.

C'est ce phénomène que l'on appelle l'extinction primaire, il ne se présente que dans les cristaux réels suffisamment parfaits, qui sont heureusement très rares. Il est très difficile de corriger systématiquement l'extinction primaire.

Un cristal mosaïque ne présente pas ces inconvénients : lorsque les conditions de Bragg sont réalisées pour un petit élément mosaïque, elles ne le sont pas pour les éléments qui le suivent ou le précèdent : sur le trajet d'un rayon il n'y a que peu d'éléments mosaïques qui jouent simultanément le rôle de réflecteurs : même pour une tache intense le cristal est transparent aux rayons X, au moment où se forme la tache. (fig. 56).

De plus les désorientations légères des éléments mosaïques font que les éléments sont à tour de rôle dans les conditions de Bragg : la tache, au lieu d'être ponctuelle, est légèrement étalée, ce qui facilite les mesures photométriques sur film photographique .

Lorsque les dimensions de ces éléments mosaïques sont très faibles, les effets de l'extinction primaire sont négligeables : un "bon" cristal mosaïque ne présente plus d'extinction primaire.

Par contre il présente l'extinction secondaire : les éléments mosaïques qui, à un moment donné, se trouvent dans les conditions de Bragg, portent ombre sur ceux qui les suivent : "réfléchissant" une partie de l'énergie incidente, ils n'en transmettent que l'autre partie.

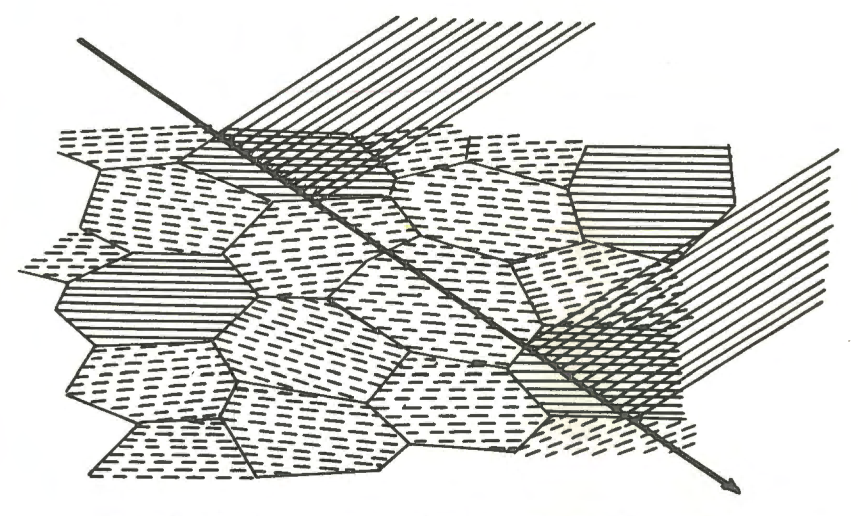


Fig. 56.- Extinction secondaire dans un cristal mosaïque.
Les désorientations des plans (pqr) dans les éléments mosaïques sont très exagérées.
Le rayon représenté n'est diffusé que par 2 éléments, mais le premier "porte ombre" sur le second.

Il est possible de corriger l'extinction secondaire et d'évaluer le coefficient d'extinction S du cristal.

Pour une tache donnée, pqr, la formule suivante sera donc employée (pour les taches suffisamment fortes) :

$$|F\,(pqr)|^2 = \frac{K}{LP}\, S\, Q\,(pqr)$$

CHAPITRE II

CALCUL DE LA FONCTION DE PATTERSON

A - CALCULS A 3 DIMENSIONS

Nous possédons tous les éléments pour calculer la fonction de Patterson du cristal :

$$p\ (u, v, w) = \frac{1}{V_0} \sum_p \sum_q \sum_r |F\ (pqr)|^2 \cos 2\pi\ (pu + qv + rw)$$

Ce calcul ne peut être fait que point par point; si ces points sont distants de $\frac{1}{50^e}$ de maille $\left(\text{de } \frac{a}{50}, \frac{b}{50}, \frac{c}{50}\right)$, cela fait 125 000 points. Pour chaque point il faut sommer une série qui comporte autant de termes que de taches p q r observées. Il n'est pas rare d'en observer un millier. Le calcul exige donc un nombre très grand d'opérations élémentaires (125 millions), sans compter les consultations en nombre égal de la table des cosinus.

Un tel calcul ne peut être fait que sur des calculateurs électroniques de capacité suffisante.

On obtient ainsi des valeurs de p (u v w) sur le canevas des points. Cela permet de tracer des surfaces d'égale valeur de p. Ces surfaces entourent les pics de la fonction de Patterson que l'on peut ainsi localiser.

Cette représentation de la fonction de Patterson à 3 dimensions n'est pas commode et l'on se borne à en considérer les sections équidistantes. On pourrait aussi bien calculer directement ces sections : la section au niveau w_0 est donnée par la formule : (voir p.63)

$$p\ (u\ v\ w_0) = \frac{1}{V_0} \sum_p \sum_u \left[\sum_r |F\ (pqr)|^2\ e^{i2\pi r w_0} \right] \cos 2\pi\ (pu + qv)$$

Cette méthode met en oeuvre un volume de calculs encore plus considérable.

B - CALCULS A 2 DIMENSIONS

(Photosommateur de G. von Eller)

On réduira le volume de ces calculs, si l'on veut bien se contenter de calculer les projections de la fonction de Patterson, par exemple la projection sur le plan perpendiculaire à la rangée [001] :

Le calcul représenté par

$$p(u'v') = \frac{1}{s_0} \sum_p \sum_q |F(pqo)|^2 \cos 2\pi (pu' + qv')$$

ne fait intervenir que les taches p q o du plan réciproque ((001)) de rang 0. (voir p. 59).

Le calcul n'exige plus qu'un nombre raisonnable d'opérations élémentaires (environ 500 000 dans le cas cité). Sur le canevas de points obtenus, on tracera les courbes d'égales valeurs (courbes de niveau). Ces courbes enserrent les pics de la fonction, p (u'v'); chacun de ces pics représente la projection d'un pic de la fonction de Patterson à 3 dimensions.

On peut calculer par le même procédé les projections de la fonction de Patterson suivant les deux autres directions principales. Mais il sera malheureusement difficile de rétablir la situation des pics dans l'espace : ce qui serait possible si chacun des pics était ponctuel, devient impossible à cause du volume de chaque pic et de leurs superpositions mutuelles. En fait on ne s'occupera pas, en général, de reconstruire la fonction de Patterson à trois dimensions à partir de ces 3 projections. On se bornera à faire correspondre à chaque projection de la fonction de Patterson une projection de structure et à vérifier que ces projections de structure correspondent bien, dans l'espace à 3 dimensions, à la même structure.

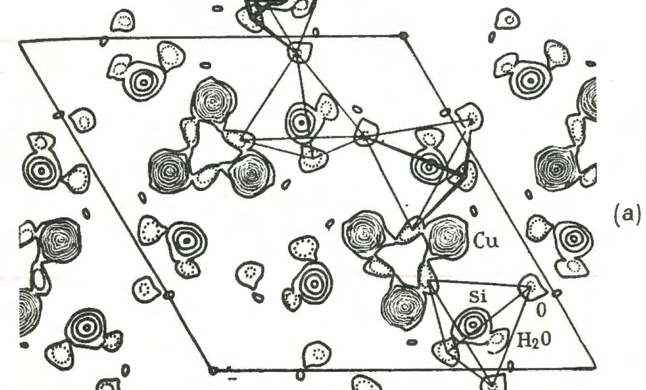
Enfin il est quelquefois intéressant d'étudier des "projections complexes" de la fonction de Patterson en utilisant les séries de Fourrier dont les termes sont par exemple :

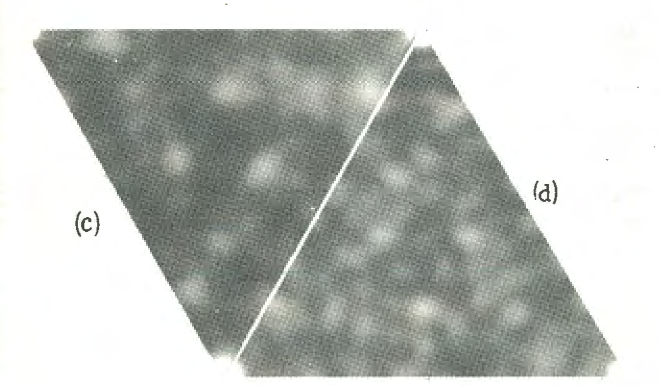
$$\left[|F(pq1)|^2 + |F(pq\bar{1})|^2 \right]$$

de deux plans réciproques symétriques : cela permet de trier les pseudoatomes qui se trouvent au voisinage des niveaux 0 et $\frac{1}{2}$ c. (voir p. 62).

Pour tous les calculs de séries bidimensionnelles on a le plus grand intérêt à se servir d'une machine analogique simple comme le "photosommateur" de G. von Eller. Le photosommateur permet d'additionner photographiquement les termes de la série bidimensionnelle.

$$\sum \sum |F(pqo)|^2 \cos 2\pi (pu + qv)$$





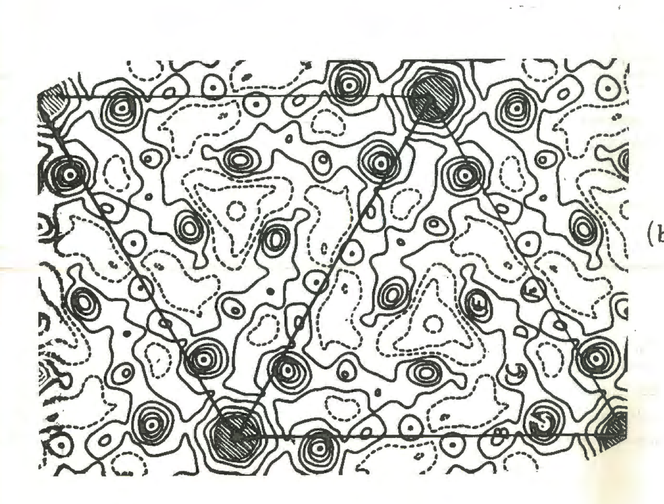


Fig. 57.- Projection sur le plan (111) de la fonction de Patterson du dioptase $Cu_6 (Si_6 O_{18}) 6H_2O$, rhomboédrique, d'après H.G. HEIDE, K. BOLL-DORNBERGER, (acta crystallographica 1955, p. 426).

a) La structure : densités électroniques en courbes de niveau (on distingue les atomes de cuivre (lourds), de silicium (au centre de tétraèdres d'oxygène), et l'oxygène des H_2O qui se projette près des atomes de silicium.

b) Représentation en courbes de niveau de la fonction de Patterson.

c) Représentation d'après développement photographique au photosommateur de V. ELLER.

d) Développement au photosommateur en utilisant les termes |F| au lieu des termes $|F|^2$ (voir p. 132).

Il suffit de projeter sur une même plaque (ou film photographique) les franges sinusoïdales dont l'orientation et la période sont déterminées par rapport aux périodes principales par les paramètres p et q, en donnant à chacune une intensité proportionnelle au coefficient $|F\ (pqo)|^2$.

L'appareil est constitué essentiellement (fig. 58) :

a) d'une source linéaire homogène de lumière : une fente étroite placée devant une lampe tubulaire à incandescence, et masquée par un verre opale. La lampe est alimentée par une tension stabilisée et commandée par un "tempo-contact" précis.

b) d'un châssis photographique grand format, parallèle à la fente et pouvant tourner dans son plan autour d'un axe horizontal perpendiculaire à la fente.

c) d'une "grille sinusoïdale" portant un système de franges sinusoïdales transparentes, rigoureusement parallèles à la fente. Cette grille se déplace parallèlement au châssis photographique le long d'un banc d'optique qui permet de la placer à une distance quelconque entre la fente et le châssis (1).

Cette disposition permet de projeter sur la plaque un système de franges en cosinus de n'importe quelle orientation (rotation du châssis) et de n'importe quelle période (rapport de la distance grille-fente à la distance fente-plaque) et de régler son intensité qui est proportionnelle au temps de pose. Celui-ci sera commandé par le "tempo-contact" qui allume la lampe pendant le temps fixé sur son cadran.

L'orientation de la frange $|F\ (pqo)|^2 \cos 2\pi\ (px + qy)$ est perpendiculaire à la direction $\overline{N}(pqo)$, distance nodale du nœud pqo,

(1) Le photosommateur comporte encore un dispositif excentrique qui permet de décaler la grille dans le sens transversal : si le décalage substitue une frange blanche à une frange noire, cela correspond à un déphasage π du système de franges, c'est-à-dire à un changement de signe. Il est d'ailleurs possible de régler la phase à une valeur quelconque entre 0 et $\pm\pi$.

Ainsi équipé, le photosommateur permet de représenter toutes les séries bidimensionnelles de Fourier, en particulier la projection d'une structure $f(x, y, o) = TF\ \{ \langle F\ (pqo) \rangle \}$

L'avantage du photosommateur est de donner quasi-instantanément une représentation de ces fonctions, pour un prix coûtant négligeable; le calcul sur machine électronique est plus précis, mais l'élaboration des courbes de niveaux est assez longue à effectuer et le prix du calcul est d'un ordre tout différent.

L'inconvénient du photosommateur est de ne donner qu'une représentation qualitative (noir gris et blanc), déformée par les caractéristiques du film (courbe de réponse de l'émulsion photographique). Mais l'usage montre qu'il est beaucoup plus utile de pouvoir faire de nombreuses synthèses de Fourier, sous forme de photosommes plutôt que quelques rares synthèses au calculateur électronique, malgré l'avantage que celles-ci présentent au point de vue de la précision numérique.

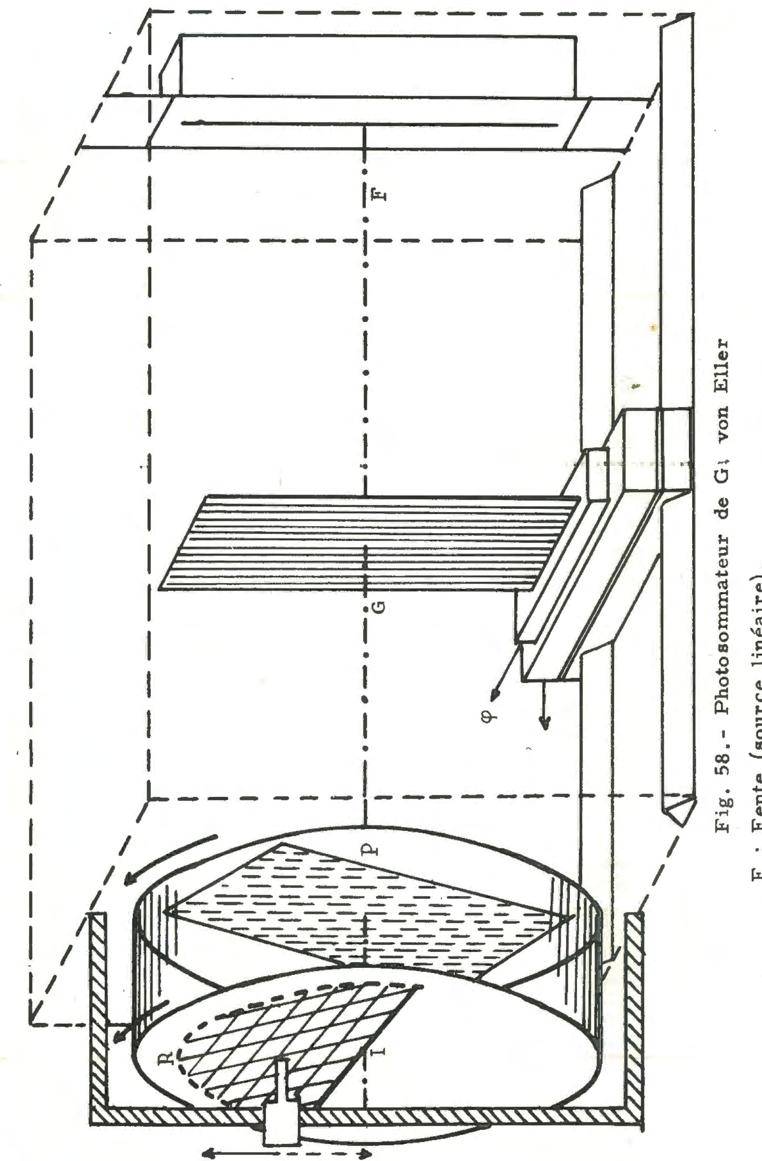


Fig. 58.- Photosommateur de G. von Eller

F : Fente (source linéaire).
G : Grille sinusoïdale.
P : Châssis photographique tournant dans son plan.
R : Réseau réciproque tournant autour de I.

La rotation du réseau est liée à celle du châssis. Le déplacement de l'index D est lié au déplacement de la grille, le long du banc d'optique. (Les flèches marquent les mouvements correspondants).

La phase est réglée par le déplacement latéral de la grille (flèche φ).

dans le réseau réciproque, et sa période d_{pqo} est inversement proportionnelle à la longueur $|\vec{N}\ (pqo)|$.

Il suffit donc de dessiner à l'échelle convenable le plan $((001))_0$ du réseau réciproque, en faisant figurer, à côté de chaque nœud pqo de ce plan, le temps de pose $|F\ (pqo)|^2$ et de déplacer un index en le portant successivement sur chacun des nœuds dessinés. La position de l'index commande la rotation des franges et leur période : dans l'appareil de Eller, l'index ne peut se déplacer que dans une seule direction radiale passant par l'origine du réseau réciproque. Pour amener l'index sur le nœud pqo il faut donc le déplacer de $|N_{pqo}|$, et faire tourner le réseau réciproque d'un angle α .

Le déplacement de l'index commande un déplacement proportionnel de la grille : on règle ainsi la période des franges. La rotation du réseau commande une rotation égale du châssis : on règle ainsi l'orientation des franges sur la plaque.

Ayant posé ainsi successivement un système de franges pour chaque nœud pqo du plan, on développe la plaque et l'on obtient la sommation de toutes ces franges, c'est-à-dire la projection $p\ (u'v') = \sum_p \sum_q |F\ (pqo)|^2 \cos 2\pi\,(pu + qv)$. En réalité, à cause du coefficient de Schwartzschild de l'émulsion photographique, on n'effectue pas exactement une addition (1). Il s'ensuit une conséquence assez heureuse : les pics les plus intenses de la fonction de Patterson sont avantagés, les pics les plus faibles et le "fond" même de la fonction sont dépréciés.

Par un effet de contraste accru, la fonction de Patterson s'éclaire en ne laissant apparaître que les pics ou les amas de pics importants.

On obtient donc une carte en noir et blanc de la fonction de Patterson, d'interprétation plus facile que la carte en courbes de niveaux que le calcul nous permet de dresser... et le temps de "photographier" une fonction de Patterson, développement de la photo compris, n'excède pas une heure.

On améliore encore la facilité de lecture de la "photosomme" d'une fonction de Patterson par le procédé suivant : au lieu d'adopter des temps de pose proportionnels aux valeurs de $|F\ (pqo)|^2$, on a intérêt à les rendre proportionnels aux racines carrées de ces valeurs : $|F\ (pqo)|$. La carte représente encore la fonction de

(1) Le noircissement d'un point donné n'est pas proportionnel à la somme des illuminations reçues par ce point pendant les poses successives de franges (n petites illuminations successives produisent un noircissement moindre qu'une seule illumination dont le temps de pose serait égal à la somme des n poses partielles).

Patterson, mais elle est plus fouillée, les pics sont mieux délimités que dans le cas précédent. En effet en atténuant les différences entre les longs temps de pose ($|F\ (pqo)|^2$ des fortes taches) et les courts temps de pose ($|F\ (pqo)|^2$ des taches faibles), on diminue l'effet de contraste dû au coefficient de Schwartzschild et on fait réapparaître les pics de moindre importance qui avaient été sacrifiés dans le "calcul" précédent. Mais en même temps, comme la série bidimensionnelle de $|F\ (pqo)|$ est moins rapidement convergente que la série des $|F\ (pqo)|^2$, il s'ensuit (1) que les pics sont plus étroits, mieux délimités (2).

Une remarque importante peut être faite au sujet de cette expérience : la position des pics de la fonction de Patterson dépend dans une grande mesure de l'<u>ordre relatif</u> des grandeurs des coefficients $|F\ (pqr)|^2$ et non pas de leurs valeurs exactes.

(1) La transformée d'un ensemble de masses ponctuelles est une fonction (une série, si la distribution des masses est périodique) non convergente (voir p. 28, 78).

Plus l'atome que l'on met à la place des masses ponctuelles est gros, plus la transformée est convergente. (voir p. 36 par exemple).

Réciproquement à une série rapidement convergente correspondent des pics plus larges qu'à une série lentement convergente.

(2) Il est encore possible de remplacer les $|F\ (pqo)|^2$ par leurs racines cubiques, mais on risque de faire apparaître autour de chacun des pics des franges d'interférence concentriques dites de "limitation de spectre" qui risquent de fausser les détails de la carte. Ces franges sont dues à ce que la série, peu convergente, des termes $\sqrt[3]{|F\ (pqo)|^2}$ est maintenant brutalement limitée par la sphère de résolution (voir annexe III).

CHAPITRE III

DÉTERMINATION DU MODE DE RÉSEAU ET DU GROUPE DE SYMÉTRIE DU CRISTAL

(extinctions systématiques)

Le premier travail, après que l'on a déterminé les constantes du réseau (a b c et α β γ) à partir de celles du réseau réciproque A B C, α' β' γ'), est de déterminer le mode de réseau et le groupe de symétrie du cristal.

A - ORIENTATION DES ÉLÉMENTS DE SYMÉTRIE

L'étude goniométrique de la forme cristalline (mesure d'angles dièdres) nous renseigne sur la position des axes et de plans des symétries. Les premiers sont parallèles à une arête du cristal, les seconds perpendiculaires. Mais souvent les arêtes naturelles du cristal ne sont pas nettes : l'étude des diagrammes de rayons X (particulièrement des diagrammes de Laüe - voir p. 257) nous permet de préciser avec exactitude (précision de l'ordre de la minute) l'orientation de ces éléments de symétrie.

La reconstitution du réseau réciproque nous permet de déterminer la classe de symétrie à laquelle appartient le réseau de Bravais du cristal : En effet <u>le réseau réciproque présente les mêmes éléments de symétrie</u> que le réseau de Bravais et cette symétrie porte non seulement sur les positions de taches dans l'espace réciproque, mais sur leurs intensités.

Ainsi si l'on constate que $I(pqr) = I(\bar{p}\,\bar{q}\,r)$ quelles que soient les valeurs pqr, on en déduira l'existence d'un axe binaire parallèle à [001] .

$I(pqr) = I(qrp) = I(rpq)$ correspond à un axe ternaire [111]

$I(pqr) = I(\bar{q}pr) = I(\bar{p}\bar{q}r) = I(q\bar{p}r)$ correspond à un axe quaternaire [001]

etc...

B - MODE DU RÉSEAU (Voir livre I)

Le mode de réseau se détermine soit directement sur la fonction de Patterson, soit indirectement sur le réseau réciproque.

La fonction de Patterson présente les mêmes translations que le réseau cristallin : en effet à chaque translation $\vec{\tau}$ du réseau de Bravais, correspondent autant de distances interatomiques $\vec{\tau}$ qu'il y a d'atomes dans la maille. Une translation du réseau porte donc un des pics $\sum m_j^2$ qui sont les pics intenses de la fonction de Patterson tripériodique (pics-origines Ω) : La distribution dans l'espace des "pics-origines" de la fonction de Patterson dessine les noeuds du réseau de Bravais. (voir par exemple la fig. 57).

Dans l'espace réciproque, le mode de réseau se traduit par l'existence d'extinctions systématiques étendues à l'ensemble du réseau : on dit qu'il y a extinction sur un noeud réciproque, quand la tache portée par ce noeud est absente (intensité nulle). Les extinctions sont systématiques quand elles suivent une loi géométrique, qui peut se représenter par une relation entre les valeurs des indices pqr.

Nous allons raisonner sur les réseaux cubiques, mais nos conclusions s'étendent à tous les systèmes de réseau, puisqu'on peut les considérer comme des déformations du réseau cubique.

Le réseau cube simple (P) ne présente aucune extinction systématique.

Le réseau cube centré (I) présente des extinctions systématiques : les seules taches présentes sont celles pour lesquelles est vérifiée, entre les indices pqr, la relation :

$$(p+q+r) = 2n \text{ (nombre pair)}$$

Nous avons vu en effet que l'introduction d'un noeud supplémentaire au centre du cube a pour effet de dédoubler tous les plans réticulaires dont les indices sont tels que $(p+q+r) = 2n + 1$ (nombre impair) - voir livre I, p. 119.

Les distances réticulaires d (pqr) de ces plans sont deux fois plus petites que dans le réseau simple. La distance nodale réciproque est donc deux fois plus grande. Ainsi la tache 100 (distance N_{100}) est effacée, mais la tache 200 (distance N_{200}) est présente : on dit encore que l'on n'observe que les ordres pairs des réflexions sur les plans (100).

Le réseau réciproque du réseau cube centré ne comprend que les taches suivantes : 200, 400, 600, etc... (taches paires) de la rangée $[\![100]\!]$; de même pour les rangées $[\![010]\!]$ et $[\![001]\!]$.

110	220	330	(toutes les taches) de la rangée $[\![110]\!]$; de même pour $[\![101]\!]$, $[\![011]\!]$, $[\![1\bar{1}0]\!]$, $[\![10\bar{1}]\!]$, $[\![01\bar{1}]\!]$
222	444	666	(taches paires de la rangée $[\![111]\!]$), de même pour $[\![\bar{1}11]\!]$, $[\![1\bar{1}1]\!]$, $[\![11\bar{1}]\!]$
420	840	1260	(taches paires de la rangée $[\![210]\!]$), de même pour les rangées homologues.
211	422	633	(toutes les taches de la rangée $[\![211]\!]$), etc...

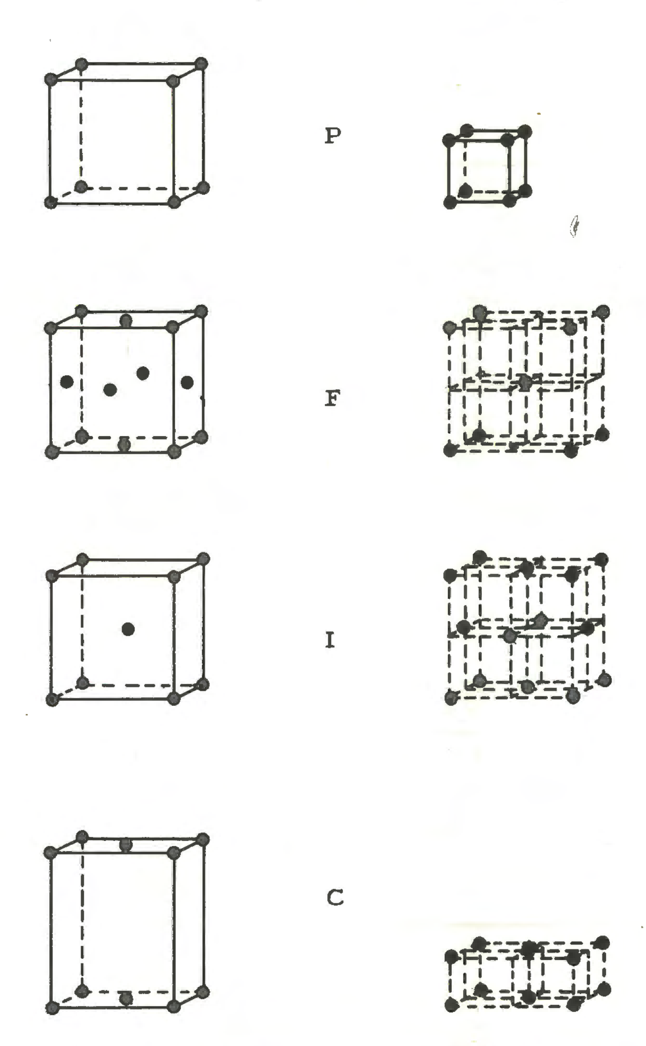


Fig. 59.- Extinctions systématiques du réseau.

Réseaux simple, faces centrées, centré, base centrée (à gauche) et leurs réseaux réciproques (à droite).

Si nous classons ces taches par ordre de N_{pqr} croissantes on retrouve le classement donné par le tableau III bis (livre I, p. 122).

Si nous représentons le réseau des taches présentes dans l'espace réciproque, nous constatons que ces taches sont disposées suivant un réseau cubique faces centrées d'arêtes 2 N_{100} (2 fois le cube simple).

Inversement le réseau cube faces centrées (F) du cristal a pour transformée de Fourier un réseau cube centré dans l'espace réciproque et l'arête de ce réseau réciproque est encore 2 N_{100}.

Les seules taches présentes sont celles pour lesquelles les 3 indices pqr ont même parité :

$$p, q, r = 2n$$

ou

$$p, q, r = 2n + 1.$$

Nous avons vu, en effet, que l'introduction de noeuds supplémentaires sur le milieu des faces du cube a pour effet de dédoubler tous les plans réticulaires pour lesquels :

$$(p+q) \quad \text{ou} \quad (q+r) \quad \text{ou} \quad (r+p) = 2n + 1$$

(autre manière d'exprimer que les indices ne sont pas tous pairs ou tous impairs).

Il en résulte que les distances nodales réciproques N_{pqr} de ces plans sont multipliées par 2.

Le réseau réciproque du réseau faces centrées ne comprend que les taches suivantes :

200 400 600... (taches paires sur la rangée [[100]] réciproques et sur les rangées homologues).

220 440 666...(taches paires sur la rangée [[110]] réciproques et sur les rangées homologues).

111 222 333... (toutes les taches sur la rangée [[111]] réciproques et sur les rangées homologues).

420 630 840... (taches paires sur la rangée [[210]] etc... réciproques et sur les rangées homologues).

Si nous classons ces taches par ordre de N_{pqr} croissantes, on retrouve le tableau III du livre I (p. 122). Ces noeuds sont distribués dans l'espace réciproque sur un réseau centré.

De même pour les réseaux "base centrée" que l'on rencontre dans les systèmes orthorhombique et monoclinique (livre I). Prenons le réseau C, base centrée sur le plan (001) : l'introduction du noeud supplémentaire au centre des faces (001) entraîne pour conséquence que tous les plans (pqr) tels que p+q = 2n + 1 sont dédoublés. Les distances nodales correspondantes N_{pqr} sont multipliées par 2; sur toutes les rangées pqr telles que p+q = 2n + 1, on ne rencontre qu'un noeud sur deux (les noeuds pairs).

Dans le réseau réciproque ne sont présentes que les taches placées sur les noeuds dont les indices pqr satisfont à la relation :

$$p + q = 2n \text{ (pair)}$$

Ces noeuds sont distribués sur un réseau réciproque base centrée (sur ((001))) de maille $2\,N_{100} \times 2\,N_{010} \times N_{001}$.

REMARQUE : On retrouvera facilement dans les réseaux réciproques, les mailles simples (voir livre I, p. 117) de ces réseaux. On retrouvera ainsi que la T.F. de la maille rhomboédrique dont l'arête $a = \frac{a_0}{\sqrt{2}}$ et l'angle $\alpha = 60°$ (maille simple du c.f.c.) est la maille rhomboédrique dont l'arête est $A = \sqrt{3}\,A_0 = \frac{\sqrt{3}}{a_0}$ et l'angle $\alpha = 109°28'$ (maille simple du c.c.).

C - ÉLÉMENTS DE SYMÉTRIE AVEC TRANSLATION DU MOTIF

Ils sont de deux sortes : axes hélicoïdaux et plans de glissement. On trouvera leurs définitions dans le livre I, p. 133).

Ces éléments de symétrie marquent leur existence aussi bien dans la fonction de Patterson, que dans le réseau réciproque.

a) Dans la fonction de Patterson

Les éléments de symétrie avec translation font apparaître des plans de Harker (axes hélicoïdaux) ou des rangées de Harker (plan de glissement).

α) Prenons comme exemple le cas d'un plan (001) avec glissement $\frac{1}{2}\vec{a} = \frac{1}{2}\vec{n}_{100}$.

Chaque atome de position x y z possède un homologue en $\left(x + \frac{1}{2}\right)\, y\, \bar{z}$ et les distances entre ces homologues sont :

$$\frac{1}{2}\vec{a} + o\,\vec{b} + 2z\,\vec{c}$$

$$\frac{1}{2}\vec{a} + o\,\vec{b} - 2z\,\vec{c}$$

à ces distances correspondent, dans la fonction de Patterson, quatre pseudoatomes dont les coordonnées sont : $\pm\frac{1}{2}$, 0, $\pm$ 2z. Ainsi à chaque atome de la maille correspondent deux pseudoatomes qui sont placés sur une rangée parallèle à [001] passant par le point $\frac{1}{2}$ 00. C'est la <u>rangée de Harker</u>. Une rangée de Harker est donc normale au plan de glissement et porte N pseudoatomes symétriques par rapport au plan (001). La distance des pseudoatomes symétriques par rapport au plan (001) est égale à <u>2 fois</u> la distance de l'atome au plan de glissement dans la structure. Ceci entraîne une indétermination : si on lit, sur une rangée de Harker, une valeur 2z, on ne peut pas savoir si elle correspond dans la structure à la valeur $\pm$ z ou à la valeur $\left(\frac{1}{2} \pm z\right)$.

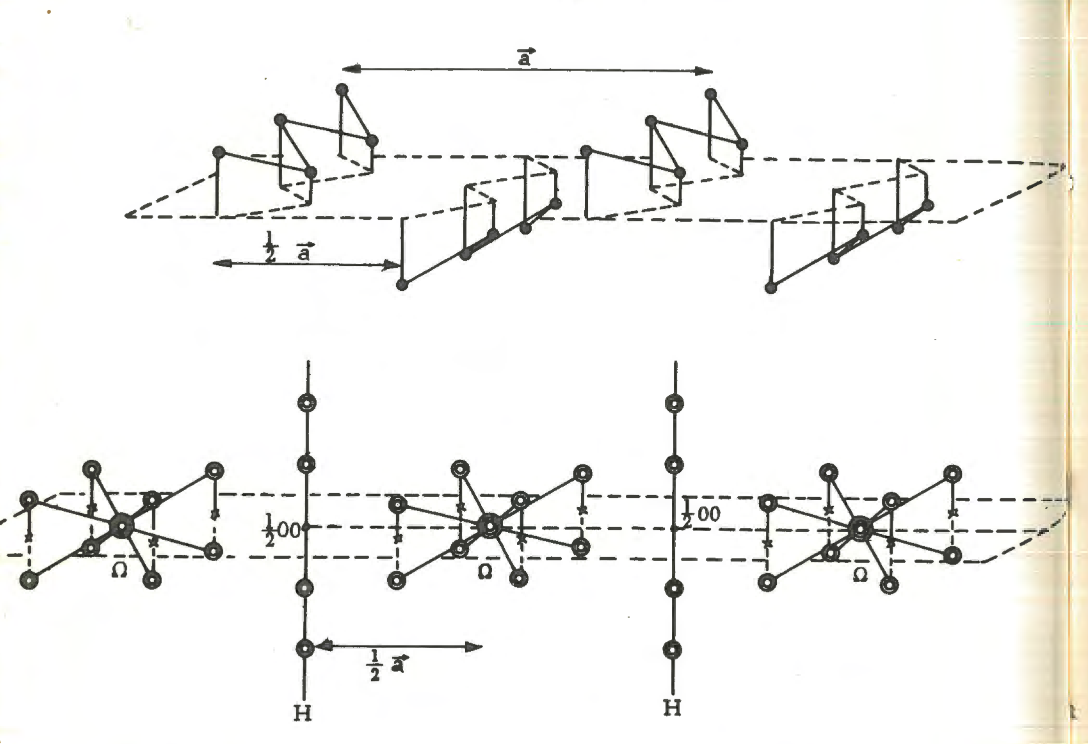


Fig. 60.- Structure avec un plan de glissement (en haut). Distribution de Patterson correspondante et rangées de Harker H. (en bas).

On conçoit l'importance de l'analyse approfondie des rangées de Harker : théoriquement elles permettent de déterminer une des coordonnées pour chacun des atomes : ici les coordonnées z.

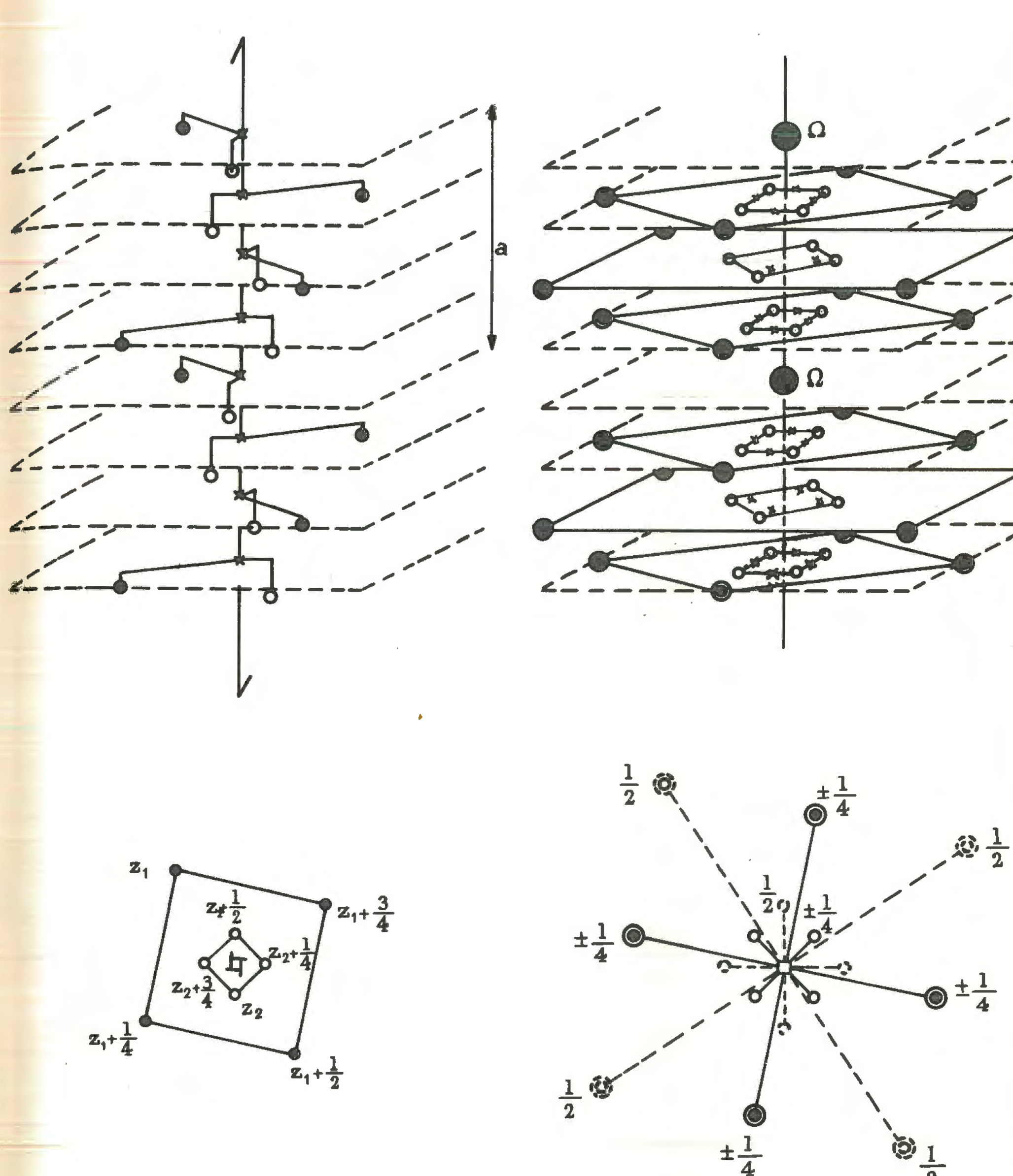


Fig. 61.- Structure avec un axe 4_1 et sa projection perpendiculaire à l'axe (à gauche). Distribution de Patterson correspondante et plans de Harker H_1 H_2 H_3 (à droite).

Malheureusement ces pseudoatomes, qui sont "simples", sont souvent peu marqués. En général on perçoit d'abord les amas de pseudoatomes de Harker qui correspondent à des atomes dont les coordonnées sont au voisinage des valeurs $\pm z$ et $\frac{1}{2} \pm z$. Malgré cela, les rangées de Harker sont à considérer avec la plus grande attention en vue de l'interprétation de la fonction de Patterson.

β) Prenons comme autre exemple le cas d'un axe hélicoïdal 4_1 : à chaque atome x y z correspondent 4 autres homologues x y z, $\bar{y}\, x \left(z+\frac{1}{4}\right)$, $\bar{x}\, \bar{y} \left(z+\frac{1}{2}\right)$, $y\, \bar{x} \left(z+\frac{3}{4}\right)$. A chaque groupe de 4 atomes de la structure correspondent douze pseudoatomes :

$$(\pm)\left\{2x,\ 2y,\ \frac{1}{2}\right\} \qquad (\pm)\left\{2y,\ 2x,\ \frac{1}{2}\right\}$$

$$(\pm)\left\{(x+y),\ (y-x),\ \frac{1}{4}\right\} \qquad (\pm)\left\{(x-y),\ (y+x),\ \frac{1}{4}\right\}$$

$$(\pm)\left\{(x+y),\ (y-x),\ -\frac{1}{4}\right\} \qquad (\pm)\left\{(x-y),\ (y+x),\ -\frac{1}{4}\right\}$$

A chaque groupe de 4 atomes autour d'un axe 4_1 correspondent donc des pseudoatomes relativement légers situés dans un plan (001) passant par le point $00\frac{1}{2}$. Les coordonnées 2 x, 2 y, de ces pseudoatomes par rapport à l'axe [001] sont égales au double des coordonnées x y des atomes par rapport à l'axe hélicoïdal. Les autres pseudoatomes se trouvent dans des plans (001) de cotes $+\frac{1}{4}$ et $-\frac{1}{4}$ $\left(\text{ou } \frac{3}{4}\right)$ et leurs coordonnées sont égales à la somme (x + y) ou à la différence (x - y) des coordonnées x y des atomes par rapport à l'axe hélicoïdal. Ces 3 plans équidistants sont les plans de Harker qui correspondent à l'axe hélicoïdal 4_1.

Il est donc très important d'analyser les plans de Harker d'une fonction de Patterson qui, théoriquement, permettent de déterminer 2 des coordonnées de chacun des atomes.

Il ne restera ensuite qu'à déterminer les troisièmes coordonnées, parallèles à l'axe hélicoïdal, ici la coordonnée z.

b) Dans le réseau réciproque

Les éléments de symétrie avec translation se traduisent par des extinctions systématiques localisées : sur le plan passant par l'origine et parallèle au plan de glissement, sur la rangée passant par l'origine et parallèle à l'axe hélicoïdal.

α) Cas d'un plan de symétrie parallèle à (001) avec glissement $\frac{1}{2}\vec{a}$. L'existence de ce plan affecte les plans (p q o) perpendiculaires au plan de symétrie (plan de la "zone" [001] - (voir livre I, p. 72). Tous ceux qui sont caractérisés par un indice p impair sont dédoublés.

Les distances des plans atomiques correspondants sont donc 2 fois plus petites et les distances nodales correspondantes sont doublées.

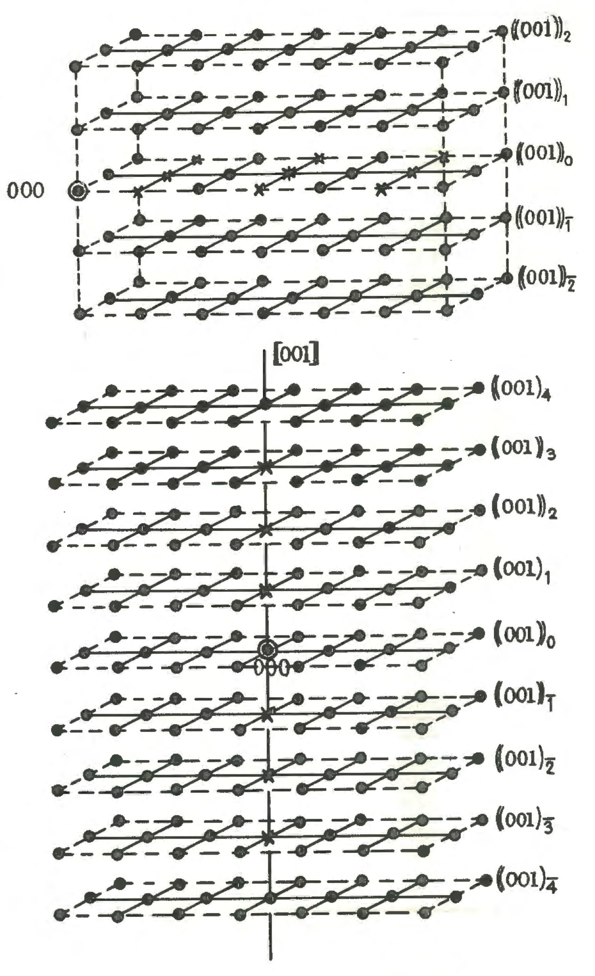


Fig. 62.- Réseau réciproque d'une structure possédant un plan de symétrie parallèle à (001) avec glissement $\frac{1}{2}\vec{a}$. (en haut).

Réseau réciproque d'une structure possédant un axe hélicoïdal 4_1 parallèle à la rangée [001] (en bas).

Les plans de la zone $[001]$ sont représentés par les nœuds du plan réciproque $((001))_0$ passant par l'origine. Les extinctions ne touchent que ce plan où ne sont présentées que les taches p q o telles que :

$$p = 2n.$$

Dans le cas où le glissement serait oblique : $\frac{1}{2}(a + b)$, le même raisonnement montrerait que les seules taches présentes dans le plan de $((001))_0$ satisferaient à la condition : $(p + q) = 2n$.

β) <u>Cas d'un axe hélicoïdal 4_1 parallèle</u> à $[001]$. L'existence d'un tel axe affecte les seuls plans atomiques perpendiculaires à l'axe, dont le nombre est quadruplé. Ces plans, qui ont pour notation (001) sont donc caractérisés par une distance 4 fois plus petite. La distance nodale réciproque N_{001} devient donc 4 fois plus grande. Seule la rangée réciproque $[[001]]$ est affectée par l'axe hélicoïdal $[001]$: les taches présentes sur cette rangée, 00r, sont celles qui satisfont la condition $r = 4n$ (multiple de 4) (1, p. 147).

D - PRÉSENCE OU ABSENCE DE CENTRES DE SYMÉTRIE

a) La présence de centres de symétrie est assez délicate à mettre en évidence dans la fonction de Patterson de la structure : théoriquement si l'on appelle AB A'B' quatre atomes deux à deux symétriques, la fonction de Patterson doit comporter 4 pseudo-atomes simples AA', A'A, BB', B'B, formant un parallélogramme centré sur l'origine, deux fois plus grand en dimensions que le parallélogramme AB B'A' dans la structure, et 4 pseudoatomes doubles (AB + A'B', AB' + B'A et leurs symétriques) situés sur les milieux des côtés de ce parallelogramme.

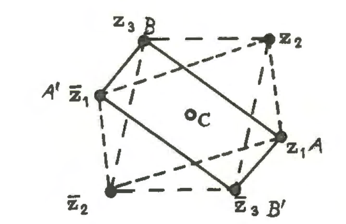
Les pics simples sont en général difficilement identifiables sur la fonction de Patterson, aussi il est assez malaisé de vérifier qu'une structure est centrée par le simple examen de la fonction de Patterson.

b) Dans le réseau réciproque, à première vue, cela parait impossible. En effet, du fait que la structure (en densités électroniques) est une fonction réelle, il s'ensuit que :

$$F(p\,q\,r) = \overline{F(\bar{p}\,\bar{q}\,\bar{r})} \qquad \text{(loi de Friedel - voir p. 83).}$$

et par conséquent :

$$|F(p\,q\,r)|^2 = |F(\bar{p}\,\bar{q}\,\bar{r})|^2 .$$



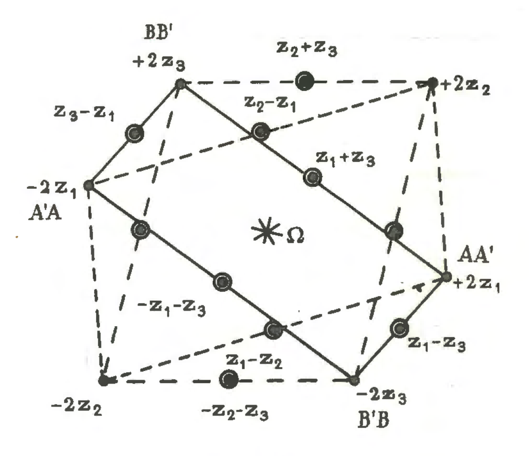


Fig. 63

En haut : Une structure avec centre de symétrie;
En bas : La distribution de Patterson correspondante.

Les intensités des taches sur le réseau réciproque sont symétriques par rapport à l'origine.

En intensité, les taches réciproques admettent l'origine comme centre de symétrie, même si la structure n'est pas centrée (on dit que les rayons X paraissent ajouter un centre de symétrie à la symétrie d'une structure non centrée).

En fait, puisqu'on peut théoriquement mettre en évidence le centre de symétrie sur la fonction de Patterson, on doit pouvoir

(1) <u>Remarque</u> : à un axe 4_1 correspond l'extinction systématique : 00r avec $r \neq 4n$; mais réciproquement il n'est pas forcé que l'extinction systématique $r \neq 4n$ sur 00r corresponde à un axe 4_1 : l'extinction peut être due à ce que les plans <u>atomiques</u> parallèles à (001), sont, du fait de la structure, distants de $\frac{1}{4} n_{001}$.

le mettre en évidence dans le domaine réciproque, par la seule considération des intensités.

En effet, dans le cas d'une structure centrée (et d'atomes de même espèce) :

$$|F\ (pqr)|^2 = 4\,A_z^2 \left|\sum_{\frac{N}{2}} \cos 2\pi\ (p\ x_j + q\ y_j + r\ z_j)\right|^2$$

somme étendue à $\frac{N}{2}$ atomes.

dans le cas d'une structure non centrée :

$$|F'(pqr)|^2 = A_z^2 \left|\sum_{N} e^{i2\pi(px_j+qy_j+rz_j)}\right|^2$$

(voir p. 45)

Les sommes des carrés, $\sum_{pqr} |F\ (pqr)|^2$ pour le premier cas, $\sum_{pqr} |F'\ (pqr)|^2$ pour le second cas, sont identiques à condition que l'on ait observé un nombre assez grand de taches. Par contre la somme au carré $(\sum |F\ (pqr)|)^2$ n'est pas identique à la somme au carré $(\sum |F'\ (pqr)|)^2$. A.J.C. Wilson a montré par l'analyse statistique que l'on obtenait théoriquement $\frac{(\sum |F|)^2}{\sum |F|^2} \longrightarrow 0,64$ dans le cas d'une structure centrée, et $\frac{(\sum |F'|)^2}{\sum |F'|^2} \longrightarrow 0,78$ dans le cas d'une structure non centrée.

Cette méthode statistique a été améliorée par Rogers (1950). Elle permet aujourd'hui de déterminer la présence ou l'absence de centres de symétrie dans la structure.

c) Il ne faut pas négliger, lorsque cela est possible, l'étude géométrique du cristal. Si le cristal est susceptible de présenter des formes cristallines non centrées, la structure elle-même n'a pas de centres de symétrie. Mais fréquemment l'espèce à étudier ne présente pas de bonnes formes cristallines.

De même si le cristal présente un pouvoir rotatoire (pour la lumière) ou si l'on peut mettre en évidence qu'il est piézoélectrique ou pyroélectrique. Ces phénomènes physiques sont caractérisés par une symétrie particulière : celle d'une hélice pour le pouvoir rotatoire, celle d'un cône (ou d'une flèche orientée) pour le champ électrique : ces symétries sont caractérisées par l'absence de centre. Le principe de Curie (conservation des symétries) nous dit que la cause de ces phénomènes (la structure cristalline) ne peut pas avoir de centre de symétrie. L'inverse n'est pas vrai.

d) Enfin la mesure de la densité du cristal peut être d'un certain recours. Prenons par exemple un cristal orthorhombique : le nombre de points homologues est 8 (degré de symétrie du système); chaque atome, s'il est en position générale (c'est-à-dire sur aucun élément de symétrie) doit se répéter 8 fois.

On peut calculer la densité du cristal en supposant que la maille contient 8 molécules : c'est le quotient de la masse de 8 molécules par le volume de la maille.

$$d_{calc} = \frac{8\ Pm/\ 6\ 10^{23}}{a.b.c.} \qquad Pm = \text{poids moléculaire ;} \qquad 6\ 10^{23} = N\ \text{(Avogadro)}$$

Si l'on trouve que cette densité calculée est deux fois la densité observée (d_{obs}), c'est qu'il n'y a en fait que 4 molécules dans la maille : ou bien la molécule est symétrique par rapport à un élément de symétrie binaire, ou bien la maille est hémièdre; dans ce cas la structure n'a pas de centre de symétrie (sauf dans le cas d'hémiedries centrées - voir livre I).

E - AXES INVERSES DE SYMÉTRIE

Le seul axe inverse que nous considérerons ici est l'axe $\bar{4}$ (inverse d'ordre $\bar{4}$) (voir livre I). L'existence d'un tel axe se traduit sur la fonction de Patterson; à chaque groupe de 4 atomes symétriques par rapport à $\bar{4}$, correspondent 4 pseudoatomes simples placés sur le plan normal à l'axe passant par l'origine, et formant un carré, et 8 pseudoatomes simples placés symétriquement par rapport à ce plan sur les normales passant par les milieux des arêtes du carré.

Ainsi, soit par l'analyse détaillée de la fonction de Patterson, soit par l'étude du spectre en "intensités", nous pouvons déterminer l'existence ou l'absence dans la structure de chacun des éléments de symétrie possibles dans le motif, et par conséquent le groupe spatial (de Schoenflies) auquel appartient la structure (voir livre I) (1).

(1) Les tables internationales (international tables for X ray crystallography, Kynoch press, Birmingham 1952) permettent de caractériser le groupe de Schoenflies, en tenant compte seulement des "extinctions systématiques"; il reste donc à lever l'indécision sur l'existence ou l'absence de centres de symétrie.

Comme, par ailleurs, nous avons pu déterminer la forme et les dimensions exactes de la maille (a b c α β γ) et, par comparaison avec la densité, le nombre de molécules contenues dans cette maille, le problème de la détermination de la structure parait être assez avancé. Il semble en effet que le problème devienne assez analogue à celui qui consisterait à placer (avec une symétrie donnée par le groupe spatial) un nombre donné de sphères (de dimensions connues) dans une "boîte à chaussures" dont on connait la forme et les dimensions...

CHAPITRE IV

DÉTERMINATION D'UNE STRUCTURE CRISTALLINE

A - INTRODUCTION

D'après ce qui a été vu aux chapitres précédents, la détermination d'une structure cristalline peut être effectuée de deux manières différentes. Soit par la "synthèse" de Fourier :

$$f(xyz) = \sum_p \sum_q \sum_r \vec{F}(pqr)\, e^{-i2\pi(px+qy+rz)} \qquad \text{(p. 48)}$$

soit, après ponctualisation de la fonction de Patterson, par la méthode de superpositions (p.95).

Mais l'une et l'autre méthodes sont impraticables directement : l'une, à cause de l'"indétermination de phase", l'autre, à cause de l'impossibilité de ponctualiser.

Dans le cas le plus simple, où la structure est centrosymétrique, et où :

$$f(xyz) = 2\sum_p \sum_q \sum_r \vec{F}(pqr) \cos 2\pi\,(px + qy + rz)$$

les phases ne peuvent être que 0 ou π , les $\vec{F}(pqr)$ sont réels, positifs ou négatifs :

$$F(pqr) = S_{pqr} \cdot |F(pqr)|.$$

S_{pqr} ne peut être égal qu'à + 1 ou - 1 (1).

Les signes des facteurs de structure centrosymétrique, comme les phases des facteurs de structure non centrosymétrique, ne sont

(1) S (pqr) est quelquefois appelé "fonction-Signe", ou distribution des signes.

pas donnés par l'expérience (voir p. 84), c'est l'indétermination de signes ou l'indétermination de phases.

Déterminer les signes (ou les phases), c'est résoudre la structure cristalline : La détermination des signes est le but que se proposent de nombreuses méthodes, que nous appellerons "méthodes réciproques", car elles se situent dans le réseau réciproque.

Nous appellerons au contraire méthodes directes celles qui se proposent de déterminer la structure uniquement à l'aide de la fonction de Patterson (1).

Ces dernières visent à une interprétation de la fonction de Patterson, plutôt qu'à la véritable "ponctualisation" qui permettrait d'établir la structure. En cela elles ont un caractère empirique, et se présentent plutôt comme des "trucs", adaptés à chaque type de structure : nous avons signalé ceux qui permettent de déterminer les coordonnées des atomes par rapport aux éléments de symétrie (voir p. 139, p. 142, p. 145); il y en a d'autres, par exemple pour les molécules cycliques, pour les molécules en chaîne, etc... Il nous est impossible d'en parler en détail ici.

Ce que nous devons retenir, c'est que les difficultés des méthodes directes sont du même degré que celles des méthodes réciproques (voir p. 95). Mais comme ces difficultés se présentent sous des aspects très différents, il est intéressant de confronter continuellement les deux types de méthodes.

Dans l'un et l'autre cas, la recherche d'une structure peut être divisée en deux parties : le premier stade est la recherche d'une structure de départ, structure approchée suffisamment voisine de la structure réelle. Le deuxième stade est le "raffinement" ou amélioration de cette structure pour l'amener au plus près de la structure réelle.

Le premier stade est de beaucoup le plus difficile et demande en général beaucoup de temps et de patience. Le deuxième stade est au contraire presqu'automatique, ou même entièrement automatique : on le confie maintenant à des calculateurs électroniques.

COEFFICIENT DE RELIABILITÉ

La question se pose de savoir comment on peut savoir qu'une structure est plus ou moins proche de la structure cherchée, puisqu'on ne connait pas cette dernière.

(1) Dans la littérature ce sont les méthodes de détermination de signes qui sont appelées méthodes directes.

On se fie à ce que l'on appelle le coefficient de reliabilité de la structure.

$$R = \frac{\sum \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum |F_o|}$$

Les termes F_o (facteurs de structure observés) sont ceux donnés par l'expérience :

$$|F_o\,(pqr)| = + \sqrt{|F(pqr)|^2} \qquad \text{(voir p. 121).}$$

Les termes F_c (facteurs de structure calculés) sont ceux que l'on calcule au moyen de la formule de Bragg (voir p. 45) pour une structure "à l'essai" dans laquelle tous les atomes ont été placés en des sites ($x_j\ y_j\ z_j$) déterminés :

$$F_c\,(pqr) = \sum_j A_{z_j}\,(R_{pqr})\ e^{-B_{z_j} R^2_{pqr}}\ \cos 2\pi\,(px_j + qy_j + rz_j)$$

Il est évident que, si la structure à l'essai est identique à la structure vraie, chaque $|F_o|$ sera égal à chaque $|F_c|$ et que le coefficient R sera nul. Il serait certain alors que les positions assignées aux atomes sont celles qu'ils ont dans le cristal et que l'agitation thermique qu'on a attribuée à chacun d'eux est celle dont ils sont réellement affectés.

Mais il est vain d'espérer atteindre ce résultat : En effet les intensités I (pqr) ne sont pas mesurées avec une extrême précision et ceci est aggravé par le fait des mauvaises corrections d'absorption, d'extinctions primaire et secondaire; d'autre part les F_c (pqr) ne sont pas eux-mêmes très précis : les valeurs employées pour les facteurs de diffusion atomique $A_Z(R)$ ne sont qu'assez grossièrement déterminées, et l'hypothèse qu'ils ont une symétrie sphérique est elle-même une approximation dont il faudrait tenir compte pour des éléments légers fortement liés (le carbone dans les structures organiques). Enfin les facteurs thermiques de Debye, qui représentent l'agitation thermique d'un atome comme une gaussienne sphérique (ou même ellipsoïdale), sont eux aussi une première approximation.

Mais si le coefficient R ne peut pas être nul, il peut toutefois descendre très bas : au-dessous de 0,05 (1).

(1) Quelques exemples :

R = 0,024	Jellinek	: structure du bromhydrate de monométhyl amine 1958.
R = 0,04	Clastre	: structure du monohydrate de potassium 1958.
R = 0,045	Candlin	: structure du sesquicarbonate de sodium bihydraté 1956.
R = 0,06	Romain	: structure de la bromoantipyrine 1957.
	Clastre & Housty	: structure du p-dichlorobenzène triclinique.
R = 0,073	Marsh	: structure de la glycine 1958.
R = 0,07	Zachariasen	: structure de l'acide orthoborique 1954, etc...

Ces valeurs sont actuellement un peu exceptionnelles, mais il est assez courant de rencontrer aujourd'hui des publications décrivant des structures organiques dont le coefficient de reliabilité est compris entre 0,10 et 0,15 ou des structures minérales entre 0,15 et 0,20.

Quel est le sens exact du coefficient de reliabilité ainsi défini? Il est assez imprécis. Il a un peu le sens d'une erreur relative globale sur les densités électroniques : cette erreur relative qui se représenterait par :

$$\frac{f_o(xyz) - f_c(xyz)}{f_o(xyz)} \qquad (1)$$

correspondrait dans l'espace réciproque à $\frac{\sum(\vec{F_o} - \vec{F_c})}{\sum \vec{F_o}}$ et non à la définition de R. La seule raison pour laquelle on adopte cette définition est la facilité de calcul de ce coefficient de reliabilité.

Il semble préférable d'adopter pour coefficient de reliabilité le coefficient :

$$R' = \frac{\sum \left| |F_o|^2 - |F_c|^2 \right|}{|F_o|^2}$$

qui correspond à la "reliabilité" des fonctions de Patterson de la structure "à l'essai" et de la structure réelle. Son sens est plus précis mais son calcul plus long - ce n'est plus un inconvénient lorsqu'on dispose de calculatrices électroniques.

REMARQUE : Pour calculer R, il faut pouvoir comparer les facteurs $|F_o|$ et les facteurs $|F_c|$. Il faut déterminer le coefficient par quoi il faut multiplier les valeurs F_o tirées de l'observation pour les ramener à l'échelle des valeurs calculées F_c. Ce problème est connu sous le nom de détermination du F_{000} expérimental et est traité en appendice (voir p. 249).

B - RECHERCHE DE LA STRUCTURE DE DÉPART

Ce qu'on cherche à réaliser c'est une première hypothèse de structure correspondant à un coefficient de reliabilité suffisamment bas ($R \approx 0,30$ par exemple pour une structure organique) et par là même, susceptible d'être améliorée par les méthodes semi-automatiques de raffinement.

---

(1) Par définition :
$f_c(xyz) = \sum\sum\sum \vec{F_c}(pqr) \cos 2\pi(px + qy + rz)$
$f_0(xyz) = \sum\sum\sum S_c(pqr) \, |F_o(pqr)| \cos 2\pi(px + qy + rz)$. $S_c(pqr)$ représente le signe du terme $F_c(pqr)$ de la précédente série : $S_c \, |F_c| = \vec{F_c}$.

1 - MÉTHODE DE CHOIX ET D'ERREUR

C'est une méthode directe.

a) Etant donné : les dimensions de la maille, le nombre total d'atomes, et les symétries auxquelles ils doivent être soumis dans le motif (symétrie du groupe spatial de Schoenflies); étant donné les dimensions de ces atomes, et aussi leurs affinités réciproques (que la chimie nous enseigne) il ne peut y avoir qu'un nombre limité de structures possibles. On les essaie à tour de rôle, c'est-à-dire que l'on garde celle de ces solutions qui semble donner (par le calcul de Bragg) des valeurs $|F_c(pqr)|$ fortes aux premières taches (1) intenses, des valeurs $|F_c(pqr)|$ faibles aux premières taches faibles. Les taches à considérer en général sont celles des rangées principales réciproques :

100 010 001 ou 110 etc...

Cette méthode est celle que l'on a employée surtout pendant les 20 premières années après 1912. C'est elle que l'on emploie encore lorsque la maille est assez petite (ne contient pas un trop grand nombre d'atomes), et lorsque la structure a un caractère isodesmique (2). Il est pratiquement impossible d'aboutir si il y a un grand nombre d'atomes à placer dans une structure anisodesmique (3).

b) EXTENSION AUX STRUCTURES ISOTYPES : on dit que deux structures sont isotypes si, ayant des formules chimiques "superposables" elles présentent le même type de structure, par exemple, $Mo\,O_4\,Na_2$ est du même type de structure que $Al_2\,O_4\,Mg$ (spinelle) ; tous deux appartiennent au même groupe de symétrie (F-d3m) du système cubique et les dimensions de leurs mailles sont assez voisines ($a_o = 8,99$ Å pour le premier, 8,06 Å pour le second). La structure de départ pour le molybdate sera la structure déjà connue du spinelle.

La possibilité de former des solutions solides est une indication en faveur de la parenté structurale de deux espèces cristallines. Toutefois deux cristaux donnant lieu à des solutions solides ne sont isotypes que s'ils ont des formules superposables (4).

---

(1) Taches d'indices faibles.

(2) Structures isodesmiques : remplissage quasi-régulier de l'espace par les sphères atomiques : exemple structure de type ionique (sels).

(3) Structures anisodesmiques : par exemple les structures moléculaires : liaisons courtes intramoléculaires, liaisons longues extramoléculaires, remplissage irrégulier de l'espace.

(4) On dit alors que les structures des 2 composants de la solution sont isomorphes.

Il faut prendre cette dernière expression dans son sens le plus large : ainsi Na (Si Al_3)O_8 (albite) et Ca(Si_2Al_2)O_8 (anorthite) sont deux feldspaths isomorphes; de même Al_2O_3 (γ) est isomorphe avec le spinelle Al_2O_4 Mg, car on peut les écrire Al_6O_{12} (Mg_3) et Al_6O_{12} (Al_2▭) (1).

Un très grand nombre de structures ont été déterminées grâce à leur parenté avec des structures déjà connues.

2 - MÉTHODES RÉCIPROQUES DE DÉTERMINATION DES SIGNES

Nous avons vu (p. 150) que la détermination d'une structure centrée revient à déterminer les signes des coefficients F (pqr) de la série de Fourier.

a) Combinaisons de signes

Il ne faut pas espérer pouvoir déterminer les signes en essayant des "combinaisons", jusqu'à ce que la synthèse de Fourier f(xyz) représente une "structure" (soit ramassée en amas sensiblement sphériques) composée des atomes attendus.

En effet, s'il y a n termes F(pqr), on doit envisager 2^n combinaisons des signes + et -, et comme n est égal souvent à plusieurs centaines, le nombre des combinaisons à envisager est astronomique.

Cependant on a envisagé d'employer cette méthode en n'utilisant, dans une série bidimensionnelle (projection), qu'un nombre réduit de termes F(pqo) : évidemment ceux qui correspondent aux taches les plus intenses. Woolfson (2) a indiqué une méthode pour passer rapidement en revue les transformées des séries partielles formées par chacune des combinaisons de signes. On retient en principe celle où semble se dessiner le mieux la projection de la molécule attendue. Cette "molécule" a encore une forme bien imparfaite, puisqu'on n'utilise qu'un petit nombre de termes F(pqo), et qu'elle doit être complétée par les contributions d'un grand nombre d'autres termes. Il est malheureusement possible que l'on élimine la "bonne" combinaison de signes, la molécule incomplète n'étant pas encore reconnaissable. Mais si, par chance, la molécule est convenablement "silhouettée" cela peut nous servir à placer approximativement chaque atome de la molécule (c'est-à-dire à préciser une série de coordonnées x_j y_j). On peut alors tenter de calculer quelques facteurs de structure par la formule de Bragg et vérifier si,

(1) Le symbole ▭ signifie "lacune", c'est-à-dire site atomique non occupé: ici un site "tétraédrique" occupé par le magnésium dans la spinelle (voir livre I).

(2) Acta crystallographica 1954 - 7 - p. 65.

grossièrement les valeurs des $|F_c(pqo)|$ de faibles indices correspondent bien aux valeurs observées $|F_o(pqo)|$ des taches correspondantes. On teste ainsi la validité de cette structure, mais ce n'est et ne peut être qu'une première et grossière approximation.

REMARQUE : En réalité s'il y a n taches, il n'y a que (n-3) signes à déterminer : on peut en effet fixer arbitrairement le signe de 3 taches : celles qui correspondent à des indices dont au moins un est impair. En effet si l'on met le signe - sur une tache 001 par exemple, au lieu du signe +, cela correspond à fixer l'origine des coordonnées en $00\frac{1}{2}$ au lieu de 000 : En fixant le signe de trois taches, on fixe la position de l'origine.

b) Inégalités de Karle et Hauptmann (1)

Pour le moment nous ne connaissons qu'une règle sur les signes des facteurs F(pqr) d'une structure centrée : les facteurs sont réels et les facteurs symétriques sont égaux : $F(pqr) = F(\bar{p}\,\bar{q}\,\bar{r})$. Cela résulte de la loi de Friedel (voir p. 83) appliquée aux structures centrées.

Il nous reste à introduire deux conditions physiques, dont il n'a pas été encore tenu compte.

1) f(xyz) désignant la densité électronique dans le cristal est nécessairement une fonction positive :

$$f(xyz) \geqslant o$$

2) f(xyz) est une fonction "atomique", décomposable en amas quasi-sphériques (les atomes); elle est ponctualisable : cela se traduit dans l'espace réciproque par la possibilité que nous avons de remplacer les F(pqr) par les $\widehat{F}(pqr)$ (voir p. 78).

La première condition, $f(xyz) \geqslant o$, a été traduite dans l'espace réciproque par Karle et Hauptmann. "L'image réciproque" de cette condition est représentée par des expressions compliquées dont la plus simple est :

$$F_{H_2} - \frac{F_{H_1} \cdot F_{H_2-H_1}}{Fo} \leqslant \sqrt{\frac{(F_o^2 - F_{H_1}^2)(F_o^2 - F_{H_2-H_1}^2)}{Fo^2}}$$

dans cette expression Fo représente l'amplitude de la tache F (000), soit théoriquement: $\sum Z$). F_{H_1} représente F ($h_1k_1\ell_1$), F_{H_2} représente F ($h_2k_2\ell_2$) et $F_{H_2-H_1}$, F ($h_2 - h_1$, $k_2 - k_1$, $\ell_2 - \ell_1$).

Si l'on connait la valeur de F_o (à l'échelle des mesures effectuées sur les autres taches), et si l'on connait les valeurs algé-

(1) Acta crystallographica 1950 - 3 - 181.

briques de F_{H_2} et de F_{H_1} il est donc possible de prévoir le signe de $F_{H_2-H_1}$, à condition que l'un et l'autre signe ne satisfassent pas à l'inégalité.

Cette condition est remplie en général quand les trois taches considérées sont suffisamment intenses.

Il est donc théoriquement possible, puisqu'il nous est permis de donner le signe de 3 taches de l'espace (en fixant l'origine), de prévoir le signe de 3 autres taches, et, ceux-ci étant arrêtés, d'étendre cette détermination de signes de proche en proche à toutes les taches suffisamment intenses.

Une difficulté est de connaître F_{ooo}, qui n'est pas mesurable, puisque noté dans le faisceau direct. Diverses méthodes peuvent être employées, la plus utilisée étant la méthode de Wilson, qui permet d'estimer avec une précision d'environ ± 10 % la valeur de F_{ooo} à l'échelle des mesures des autres taches F(pqr). (Voir appendice, p. 257).

L'emploi des inégalités de Karle et Hauptmann permet souvent de déterminer les signes de la plupart des taches intenses; celles-ci sont toujours localisées dans la région centrale du réseau réciproque : ce sont les taches d'indices faibles.

L'application de la deuxième condition physique (la fonction f(xyz) est "atomique") nous permet de substituer aux valeurs F(pqr), les valeurs unitaires $\hat{F}$(pqr) correspondant à une structure ponctualisée. Les inégalités de K et H deviennent alors beaucoup plus efficaces car elles sont désormais applicables à toutes les valeurs F(pqr) suffisamment grandes : la série des $\hat{F}$ n'étant pas convergentê (alors que la série des F l'est fortement, voir p. 249) les taches d'indices élevés peuvent entrer dans le traitement par les inégalités.

Il y a lieu toutefois de prendre quelques précautions : les taches d'indices élevés correspondent généralement à des valeurs F(pqr) mesurées faibles, l'erreur relative sur cette mesure est par conséquent importante; cette erreur relative se conserve lorsqu'on passe à la valeur correspondante de $\hat{F}$(pqr). Ces valeurs ne sont donc pas très sûres.

c) Inégalités de Harker, Kasper et Gillis (1)

D'autres inégalités avaient été publiées avec celles de Karle et Hauptmann : elles traduisaient l'existence des axes, des plans,

(1) Harker et Kasper - Acta crystallographica 1948 - 1 - 70.
Gillis - Acta crystallographica 1948 - 1 - 76.

etc... et des combinaisons entre les divers éléments de symétrie dont la présence a pu être déterminée dans le travail préliminaire (détermination du groupe spatial). Ces inégalités sont plus simples que celles de K et H, mais elles sont déjà contenues dans les inégalités de K et H, dont elles sont des cas particuliers.

Par exemple : $2\,|\hat{F}_H|^2 \leqslant |Fo|^2 + \hat{F}_{2H}$

traduit l'existence d'un centre de symétrie.

$$2\,|\hat{F}_{pqr}|^2 \leqslant |Fo|^2 + \hat{F}_{2p,2q,0}$$

traduit l'existence d'un axe 2 parallèle à l'axe z, tandis que,

$$2\,|\hat{F}_{pqr}|^2 \leqslant |Fo|^2 + \hat{F}_{0,q,2r}$$

traduit le plan m de symétrie perpendiculaire à l'axe z, et que

$$2\,|\hat{F}_{pqr}|^2 \leqslant |Fo|^2 + (-1)^r\,\hat{F}_{2p,2q,0}$$

traduit l'axe hélicoïdal 2_1 parallèle à z.

$$|\hat{F}_{pqr} \pm F_{p'q'r'}|^2 \leqslant \frac{|Fo|^2}{2} + \frac{\hat{F}_{0,2q,0} + \hat{F}_{2p,0,2r} + \hat{F}_{2p,2q,2r}}{4} + \frac{\hat{F}_{0,2q',0} + \hat{F}_{2p',0,2r'} + \hat{F}_{2p',2q',2r'}}{4} \pm \frac{F_{p-p',q-q',r-r'} + F_{p-p',q+q',r-r'} + F_{p+p',q-q',r+r'} + F_{p+p',q+q',r+r'}}{2}$$

traduit les éléments de symétrie du groupe P - 2/m.

L'inégalité la plus générale de H et K, qui s'applique à toutes les symétries centrées est la suivante :

$$(\hat{F}_H + \hat{F}_{H'})^2 \leqslant (F_o + \hat{F}_{H+H'})\,(F_o + \hat{F}_{H-H'})$$

Cependant peu de structures ont pu être déterminées en se servant de ces systèmes : il faut qu'une proportion suffisamment grande des signes des facteurs puisse être arrêtée avec certitude. La transformée partielle $f_1(xyz)$, obtenue en employant les seuls termes F(pqr) dont les signes sont déterminés, est alors suffisamment claire pour que l'on devine la place des différents atomes.

En effet, il ne manque pour compléter cette série que les termes qui correspondent aux taches faibles : ils contribueront seulement à achever de modeler les atomes.

d) Equations de Sayre - Relation de signes de Sayre-Zachariasen [1]

Sayre veut exprimer dans l'espace réciproque que la structure est formée d'atomes de densité positive et que ces atomes se touchent mais ne se superposent pas. Ceci est une précision supplémentaire qui ne se trouve pas dans les systèmes précédents d'inégalités.

On se place dans le cas idéal où la structure est formée d'une seule sorte d'atome $a_z(r)$. Prenons le carré $g(xyz)$ de la fonction $f(xyz)$ de cette structure.

$$g\,(x\;y\;z) = |f\,(x\;y\;z)|^2$$

la transformée $G(pqr)$ de cette fonction $g(xyz)$ est le carré de convolution de la transformée de $f(xyz)$; cela s'écrit :

$$G\,(p'q'r') = \sum_p \sum_q \sum_{r\,-\infty}^{+\infty} F\,(pqr)\,.\,F\,(p-p',\;q-q',\;r-r')$$

chaque terme $G\,(p'q'r')$ de la série de Fourier :

$$g\,(xyz) = \sum_{p'} \sum_{q'} \sum_{r'} G\,(p'q'r')\;e^{-i2\pi(p'x+q'y+r'z)}$$

s'obtient donc en sommant les produits deux à deux des facteurs de structure $F(pqr)$ dont la distance est $(\vec{p'}+\vec{q'}+\vec{r'})$ dans l'espace réciproque. Remarquons qu'il entre dans certains de ces produits les termes F_{ooo} (dans $F(ooo).F(\bar{p}'\bar{q}'\bar{r}')$ et dans $F(p'q'r').F(ooo)$) : il faut donc encore une fois avoir pu déterminer la valeur expérimentale de $F(ooo)$ (voir appendice p. 249).

En élevant au carré la $f(xyz)$ nous avons aussi élevé au carré les atomes qui sont devenus $a^2(r)$, sans changer de positions.

Mais cela n'est rigoureusement vrai que si les atomes $a(r)$ ne se superposent pas. Or la non-superposition des atomes est très proche de la vérité : en réalité les "fonctions d'onde" se superposent sur les liaisons de caractère covalent, mais ces superpositions font jouer des densités $f(xyz)$ relativement faibles, et on peut les négliger.

La transformée de $a^2(r)$ est $A^{*2}\,(R)$ (carré de convolution, voir p. 81) et comme $a(r)$ est une fonction entièrement positive (puisque densité électronique), on peut écrire :

$$A^{*2}(R) = T\,(R)\,.\,A\,(R).$$

$T(R)$ étant une fonction de transformation toujours positive (2).

(1) Sayre - Acta crystallographica 1952 - 5 - 60.
Zachariasen - Acta crystallographica 1952 - 5 - 68.

(2) $T(R)$ comprend le facteur V_o (V_o : volume de la maille).

Puisque les atomes sont restés en place, on peut écrire que :

$$G(p'q'r') = T(R)\,.\,A(R)\sum_j e^{i2\pi(p'x_j+q'y_j+r'z_j)}$$

et comparer cette expression "de Bragg" à :

$$F(p'q'r') = A(R)\sum_j e^{i2\pi(p'x_j+q'y_j+r'z_j)}$$

$G(pqr)$ et $F(pqr)$ ont donc la même phase; le même signe s'il s'agit de structure centrosymétrique. De plus on peut écrire la relation :

$$T(R)\;F(p'q'r') = G(p'q'r') = \sum_p \sum_q \sum_{r\,-\infty}^{+\infty} F(pqr)\cdot F(p-p',q-q',r-r')$$

Cette égalité algébrique traduit donc que la fonction $f(xyz)$ est formée d'atomes positifs qui ne se superposent pas. Malheureusement le facteur $G(pqr)$ ne peut pas être intégralement calculé : il comprend une infinité de doubles produits et la limitation du spectre ne nous permet de calculer que ceux qui font intervenir les $F(pqr)$ situés à l'intérieur de la sphère de résolution. Dans ces conditions, on ne peut pas employer le système d'égalité de Sayre. Mais on peut retenir cependant que :

$$T(R)\cdot F(p'q'r') \simeq \sum_{-po}^{+po} \sum_{-qo}^{qo} \sum_{-ro}^{ro} F(pqr)\;F(p-p',q-q',r-r')$$

est en général valable pour les valeurs faibles de $p'q'r'$ (1).

On remarquera que parmi les doubles-produits, seuls sont pratiquement importants ceux qui font intervenir des taches fortes $F(pqr)$ et $F(p-p',q-q',r-r')$: ce sont ces doubles produits qui donnent leurs signes à la série toute entière. De plus, souvent, il n'y en a qu'un seul. Alors, à condition que $F(p'q'r')$, $F(pqr)$, $F(p-p',q-q',r-r')$ se rapportent toutes les trois à des taches intenses, on peut écrire la relation de signes :

$$S(p'q'r') = S(pqr)\;S(p-p',q-q',r-r') \quad (2)$$

S représente la "fonction signe" (voir p. 149) et est égale par définition à + 1 ou à - 1. Le signe d'une tache $p'q'r'$ est "probablement" le même que celui du produit des signes des taches pqr

(1) En général le produit $F_{ooo}\,F_{p'q'r'}$ qui intervient deux fois dans la somme $G(p'q'r')$ est prépondérant. En toute rigueur, on ne peut donc comparer que :

$$[T(R)\;F(p'q'r') - 2\,F_{ooo}\,F_{p'q'r'}] \simeq [G(p'q'r') - 2\,F_{ooo}\,F_{p'q'r'}]$$

$$F(p'q'r')\;[(T(R) - 2\,F_{ooo}] \simeq [G(p'q'r') - 2\,F_{ooo}\,F_{p'q'r'}]$$

(2) Cette relation ayant été trouvée également par Zachariasen, porte le nom de relation de Sayre-Zachariasen.

<u>et p-p', q-q', r-r'</u>. Cette probabilité de signe est d'autant plus faible que le produit des valeurs absolues $|F(pqr)|$, $|F(p'q'r')|$, $|F(p-p', q-q', r-r')|$ est plus petit.

Cochran a donné à cette condition une forme mathématique : la valeur moyenne des trois valeurs de $\hat{F}$: (carré moyen des 3 termes), doit être plus grande que $0{,}3\ F_{ooo}$. Par ailleurs Cochran démontre que cette relation s'applique même au cas de superpositions partielles (qui peuvent se présenter sur les projections de la structure) et pour des structures dont les atomes sont différents, mais seulement à la condition qu'il n'y ait pas "d'atome lourd" parmi les atomes légers de la structure.

Nous retrouvons donc, avec la relation de Sayre-Zachariasen, une relation qui permet de déterminer le signe d'une tache, connaissant les signes de deux autres taches. Une analyse poussée des inégalités de Karle et Hauptmann, de Harker, Kasper et Gillis, montre que cette relation est sous entendue dans les inégalités les plus efficaces de ces systèmes. Par conséquent cette relation est par elle-même presqu'aussi efficace que tous les systèmes d'inégalités (1).

Comme nous l'avons déjà dit, si un nombre suffisant de signes a pu être déterminé, on pourra, par la sommation partielle de Fourier, où l'on n'emploie que les facteurs de structure de signes connus, faire une première synthèse de Fourier et relever sur la carte de Fourier-Bragg ainsi calculée, les positions approximatives des atomes. Celles-ci nous permettront par l'application de la formule de Bragg de prévoir un plus grand nombre de signes (2).

e) Méthode de l'atome lourd

Elle s'applique aux cas où la relation de Sayre-Zachariasen n'est plus significative : le cas où la structure est formée d'atomes relativement légers et d'un petit nombre d'atomes lourds, par

---

(1) Le fait que la relation de Sayre se retrouve par la théorie analytique de Zachariasen et soit cachée dans les inégalités de K et H ou de H et K, montre bien qu'elle ne traduit plus l'hypothèse que les atomes ne se superposent pas.

En fait cette condition s'exprime dans la fonction de Patterson : aucune distance interatomique ne peut être plus petite que la somme des rayons atomiques. Pour traduire la non-superposition des atomes il faut assortir la relation de Sayre de conditions sur les carrés des modules des facteurs de structure.

(2) D'autres méthodes ont été présentées qui ont également leur intérêt : une méthode "probabiliste" (Hauptmann et Karle : Acta crystal. 1954-7-369 et Acta cryst. 1958-11-149; Klug : Acta crystal. 1958-11-515), une méthode "algébrique", etc...

exemple le dérivé bromé ou le bromhydrate d'une molécule organique; ou un composé organo-métallique comme par exemple un organo-stanneux.

Dans la relation de Bragg, nous pouvons séparer la contribution de l'atome lourd à l'amplitude d'une tache, des contributions des atomes légers :

$$\vec{F}(pqr) = \vec{F}_M(pqr) + \vec{F}_m(pqr)$$

$$= A_M(R_{pqr})\ e^{-\underline{B_M} R^2_{pqr}} \quad \cos 2\pi\,(px_H + qy_H + rz_H)$$

$$+ A_m(R_{pqr})\ e^{-B_m R^2_{pqr}} \quad \sum_j \cos 2\pi\,(px_j + qy_j + rz_j)$$

A_M est le facteur de diffusion de l'atome lourd, A_m le facteur de diffusion des atomes légers (pour un dérivé Bromé : $\frac{A_M}{A_m} \simeq 6$), B_M coefficient de Debye Waller de l'atome lourd, B_m coefficient D.W. des atomes légers.

En général $\frac{B_M}{B_m} < 1$ (agitation thermique de l'atome lourd plus faible).

S'il y avait un grand nombre d'atomes légers, ceux-ci pourraient être considérés, suivant une approximation grossière, comme répartis au hasard dans la structure et dans ce cas :

$$\left| A_m(R_{pqr}) \sum_j \cos 2\pi\,(px_j + qy_j + zr_j) \right| \longrightarrow \sqrt{n}\, A_m(R_{pqr})$$

n est le nombre des atomes légers dans la maille (voir appendice p. 249).

Ce cas ne se présente jamais, mais on peut retenir que, pour beaucoup de taches, la contribution de l'atome lourd est prépondérante.

Dans les cas où cette contribution est prépondérante, elle commande le signe de F(pqr). Cela n'est pas vrai pour toutes les taches : on peut se fixer une limite d'applicabilité : par exemple lorsque $|F\ pqr| > A_m(pqr)\sqrt{n}.e^{-B_m R^2}$, c'est que la contribution F_M s'ajoute à la contribution F_m ; si, à lui seul: $|F_M(pqr)| > 2\,A_m(pqr)\sqrt{n}.e^{-B_m R^2_{pqr}}$, les deux contributions peuvent se retrancher, mais F_M impose son signe. Si $|F(pqr)| < A_m(pqr)\sqrt{n}.e^{-B_m R^2_{pqr}}$, alors que $|F_M(pqr)| > A_m(pqr)\sqrt{n}.e^{-B_m R^2_{pqr}}$, les deux contributions se retranchent, mais F_M impose encore son signe (1).

---

(1) Ce raisonnement s'appuie sur le calcul de Wilson et suppose que l'on peut assimiler la distribution des atomes légers à une distribution au hasard. (voir p. 249).

Mais il faut pour calculer $F_M(pqr)$, contribution de l'atome lourd, connaître les positions de cet atome (coordonnées x_M y_M z_M), ensuite savoir ramener la valeur mesurée $|F(pqr)_o|$ à la même échelle que les valeurs calculées.

Le premier problème est facile à résoudre, car la fonction de Patterson nous renseigne sur les positions de l'atome lourd. En effet les pics de la fonction de Patterson sont de 3 sortes : ceux, peu nombreux, qui ont une masse élevée M^2, et correspondent aux distances entre deux atomes lourds; ceux qui ont une masse moyenne, Mm, et correspondent aux distances entre l'atome lourd et les atomes légers, ceux, très nombreux, qui ont une masse faible m^2 et correspondent aux distances entre les atomes légers (1). A moins qu'il y ait ségrégation de pics faibles en amas volumineux (fréquence répétée d'une même distance interatomique), les seuls pics qui ressortent bien de la fonction de Patterson, sont les pics M^2 des atomes lourds. La considération de ces pics sur les rangées de Harker, et, plus généralement, la méthode des superpositions, permettent de déterminer avec une précision suffisante les positions des atomes lourds.

Le deuxième problème, celui de la mise des facteurs observés à la même échelle que les facteurs calculés, est plus délicat et ne peut se faire que d'une manière approximative (voir annexe V) : c'est la source d'erreurs possibles.

Cependant on peut espérer déterminer avec certitude un nombre suffisant de signes pour pouvoir calculer une transformée partielle (où ne seront employés que les F(pqr) de signes certains (2)) et deviner sur la carte de Fourier-Bragg correspondante les positions approchées des atomes légers.

Mais nous devons remarquer que ce résultat n'est pas toujours facile à obtenir. En effet, plus l'atome est lourd, plus facile est la détermination de ses positions, et plus nombreux sont les signes que l'on pourra déterminer. Mais en contrepartie les contributions des atomes légers ont des valeurs relatives faibles et se rapprochent de plus en plus de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales sur les F_o (celles qui proviennent de l'erreur de mesure sur les intensités des taches), si bien que la "carte" des atomes

(1) Si la distribution des pics Mm est assez distincte du reste de la carte de Fourier Patterson, on peut lire sur cette carte la position de la molécule légère par rapport à l'atome lourd.

(2) Calcul de $f_1(xyz) = \sum\sum\sum S_M(pqr)_c |F(pqr)_o| \cos 2\pi(px + qy + rz)$. $S_M(pqr)$ est le signe de la contribution de l'atome lourd, à la tache (pqr).

légers se trouve "brouillée" par la "carte des erreurs" et devient pratiquement illisible (1).

D'un autre côté, moins l'atome est lourd, plus difficile est la détermination des positions de l'atome lourd, et moins nombreux sont les signes déterminés par sa contribution. Les cartes de Fourier-Bragg établies sont alors quelquefois insuffisantes, parce que calculées sur une série trop incomplète de termes.

f) Remplacement isomorphe de l'atome lourd

Il est assez fréquent que le remplacement d'un atome lourd pour un autre de nature chimique analogue n'altère pas la structure : les dérivés chlorés et Bromés, les dérivés Bromés et iodés, par exemple, sont fréquemment isomorphes. On est alors en droit de déterminer les positions de l'atome lourd sur la fonction de Patterson du composé le plus lourd, et d'assigner ces mêmes positions à l'atome lourd du composé le plus léger. Il est alors relativement facile, en comparant les $|F(pqr)_o|$ des deux structures, d'en déduire si la contribution des atomes légers s'ajoute ou se retranche à celles des atomes lourds, et de déterminer ainsi le signe d'un très grand nombre de taches du composé le plus léger.

Cette méthode est très efficace. Toutefois il faut prendre garde que, pour si isomorphes que soient les deux structures, les positions des atomes (en particulier des atomes lourds) peuvent ne pas être rigoureusement les mêmes. Le transfert des signes des contributions des atomes lourds aux atomes moins lourds n'est alors autorisé que pour les taches dont les indices ne sont pas trop élevés. On peut commettre des erreurs si l'on agit sans précaution.

3 - REMARQUES GÉNÉRALES SUR LES MÉTHODES PRÉCÉDENTES

Toutes les méthodes "réciproques" et les méthodes d'atomes lourds ont pour but de déterminer à l'avance un assez grand nombre de signes de facteurs pour pouvoir calculer la série partielle

$$F_1'(xyz) = \sum\sum\sum S_c(pqr) \quad F(pqr)_o \quad \cos 2\pi(px + qy + rz)$$

On représente cette fonction sur une carte de Fourier-Bragg (2) où l'on cherche à deviner les positions approximatives des atomes. Appelons $f_1(xyz)$ cette première structure "devinée".

(1) On a préconisé, dans ce cas, d'employer la méthode suivante : au lieu de calculer la série de Fourier partielle de coefficient $S_M(pqr)_c \cdot |F(pqr)_o|$, on calculera la série de Fourier partielle de coefficient $S_M(pqr)\,|F(pqr)_o|^2$. La carte des atomes légers est plus nette, car le rapport des masses des atomes légers à celle de l'atome lourd augmente, sans pour cela que les positions des atomes légers soient changées de façon sensible (voir note p. 164).
(2) Il est intéressant d'employer ici le photosommateur de von Eller.

a) Les " dents de scie " : Avec les valeurs "devinées" des coordonnées atomiques, on calculera :

$$\vec{F}_1 (pqr)_c = \sum_j A_j (R_{pqr}) \, e^{-B_j R^2_{pqr}} \quad \cos 2\pi (px_j + qy_j + rz_j)$$

qui donne $\vec{F}_1 (pqr)$ en module et en signe.

Ce calcul, qui nécessite la détermination préalable de B (coeff. thermique de Debye et Waller), est notablement simplifié, si on ne cherche qu'à déterminer le signe :

$$F_1 (pqr)_c^{0°} = \sum_j A_j (R_{pqr}) \cos 2\pi (px_j + qy_j + rz_j)$$

représente théoriquement la valeur du facteur de structure calculé à la température du zéro absolu, mais a le même signe $S_1(pqr)_c$ que $F_1 (pqr)_c$.

Les signes $S_1(pqr)_c$ correspondant à cette première structure étant arrêtés, il semble normal de calculer

$$f_1(xyz) = \sum_p \sum_q \sum_r S_1(pqr)_c \quad F(pqr)_o \quad \cos 2\pi (px + qy + rz)$$

et de considérer comme une preuve de la validité de cette structure, le fait que l'on retrouve, sur la carte de Fourier-Bragg qui représente $f_1(xyz)$, les atomes assez bien dessinés au voisinage des points $x_j \; y_j \; z_j$ où on les a placés. Cette preuve est illusoire. En effet, <u>les positions atomiques sont en grande partie conditionnées par les signes des facteurs de structure</u>, beaucoup plus que par leurs valeurs absolues. Pour s'en convaincre il n'y a qu'à faire l'expérience suivante :

la carte de Fourier-Bragg de la "fonction-signe".

$$\varphi (xyz) = \sum_p \sum_q \sum_r S_1(pqr) \quad \cos 2\pi (px + qy + rz)$$

(où les $S_1(pqr)$ ne peuvent prendre que les valeurs ± 1, suivant que le signe de $F_1 (pqr)_c^{0°}$ est positif ou négatif) montre des amas de "densité" en tous les points où l'on a situé les atomes.

On retrouve donc automatiquement dans f (xyz) la structure attendue, du moment que l'on a employé les signes de cette structure (1).

(1) Voir les notes des pages 163, 133 : en somme il apparait que les modules $|F(pqr)|$ précisent la position des pics de la fonction de Patterson, alors que les signes $S_c(pqr)$ précisent la position des pics de la structure.

Quand on développe la série en $S_c(pqr) \; |F(pqr)_o|$, on obtient le produit de convolution de la TF $\{S_c(pqr)\}$ par la TF $\{|F(pqr)_o|\}$. C'est un peu ce que l'on fait lorsqu'on emploie la méthode des superpositions.

La preuve que la structure envisagée est satisfaisante, ne réside donc pas dans le calcul de $f_1(xyz)$, mais dans la comparaison des valeurs absolues des facteurs de structure $|F(pqr)|_c$ et $|F(pqr)|_o$: aux valeurs fortes des F_c doivent correspondre des taches intenses, aux valeurs faibles des taches faibles.

A cet égard, il est préférable de se donner un facteur de température B_j commun à tous les atomes, convenablement choisi (B moyen) et de calculer les F_c au moyen de la formule exacte.

On pourra alors comparer la liste complète des F_c à celle des F_o et calculer la valeur du facteur de reliabilité, R... pour constater le plus souvent que cette valeur n'est guère encourageante. On représente souvent la comparaison des F_c et des F_o en les portant sur un diagramme en "dents de scie".

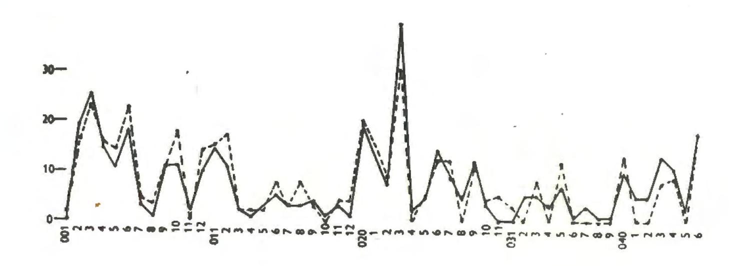


Fig. 64.- Les "dents de scie" (structure de 2 amino-4,6 dichloropyrimidine, d'après J.B. CLEWS et W. COCHRAN acta crystallographica 1948)
L'accord des valeurs $|F_o|$ et $|F_c|$ est meilleur pour les taches d'indices faibles.
Pour les taches les plus fortes, on remarque que $|F_o| < |F_c|$: la correction d'extinction secondaire n'a pas été effectuée.
$|F_o|$ points anguleux sur la ligne en traits continus,
$|F_c|$ points anguleux sur la ligne en traits pointillés,
Les indices pqr des taches sont indiqués en abscisse.

b) Distributions de Patterson "synthétiques"

En somme, puisque la validité de la structure de départ dépend de la similitude entre les valeurs absolues $|F_c|$ et $|F_o|$, le plus simple est encore de construire la fonction de Patterson de la structure de départ,

$$p_1 (uvw)_c = \sum_p \sum_q \sum_r |F(pqr)_c|^2 \quad \cos 2\pi (px + qy + rz)$$

et de la comparer avec la vraie fonction de Patterson $p(uvw)_o$ du cristal (calculée au moyen des $|F(pqr)_o|^2$).

La structure ne sera valable que si les deux fonctions sont, à très peu près, identiques (1).

Le calcul d'une synthèse de Fourier à 3 dimensions nécessite des moyens (calculatrice électronique) hors de proportion avec le but poursuivi (probation du degré de validité d'une structure encore hypothétique).

A deux dimensions, c'est-à-dire en travaillant sur les projections de la structure, le travail devient beaucoup plus abordable, grâce en particulier au photosommateur de von Eller (voir p. 128), dont l'exactitude est ici plus que suffisante.

Mais il n'est pas besoin de calculer les $|F_c|^2$ pour construire la fonction de Patterson de la structure hypothétique : au point d'approximation où nous en sommes il suffit d'une "machine" à construire la "distribution de Patterson" correspondante de la structure hypothétique. Cette machine, basée sur l'analogie optique a été décrite p. 88.

On représente les atomes de la structure par des cercles noirs, dont les surfaces sont théoriquement proportionnelles aux masses des atomes et on photographie deux fois cette structure (atomes transparents sur fond noir), on obtient à l'aide de cet appareil la distribution de Patterson où les pics sont rigoureusement définis à leurs positions, les masses des pics étant approximativement celles qu'ils présentent dans la fonction de Patterson. On a, grâce à cette "machine analogique", un procédé extrêmement rapide et sûr de vérification d'une structure hypothétique.

Pour que celle-ci soit valable, il faut que ce "Patterson synthétique" soit superposable à la fonction de Patterson "expérimentale" et en explique les détails.

Ce n'est qu'après cette vérification que l'on peut calculer les valeurs F_c (pqr) en vue d'établir le graphique en "dents de scie".

c) Le facteur de température artificiel

Lorsque l'on compare les $|F_c|$ d'une structure à l'essai, avec les $|F_o|$ tirés de l'expérience, on constate (si la structure n'est pas trop éloignée de la vraie structure) qu'il y a une bonne correspondance entre les valeurs absolues des facteurs de mêmes indices, pour les taches voisines de l'origine (d'indices faibles), mais que cette correspondance s'évanouit peu à peu, pour devenir fort mauvaise pour les taches les plus éloignées (d'indices élevés).

(1) La difficulté du calcul de $p(uvw)_c$ n'est pas plus grande que celle de $f_1(xyz)$.

Il y a intérêt à éliminer ce qui est franchement mauvais (la périphérie du réseau réciproque) en conservant ce qui est bon (la région centrale du réseau réciproque). On affecte alors les $|F_c|$ d'un coefficient thermique B arbitraire de valeur élevée, qui a pour effet d'augmenter la convergence de la série, et de rendre négligeables les valeurs $|F_c|$ indésirables (1). Pour pouvoir comparer encore les $|F_o|$, il faut donc le multiplier par un coefficient $e^{-B'R^2}$, de façon à rendre la série des $|F_o|$ aussi convergente que la série des $|F_c|$.

A ces séries artificiellement convergentes correspondent des structures artificiellement "agitées", celles que l'on observerait à une température bien supérieure à la température ambiante : les cartes de Fourier-Bragg montreront des atomes "agités" en apparence plus aplatis et légèrement plus gros que ceux que l'on avait précédemment. On a perdu en netteté, mais on a gagné en exactitude. Cette remarque nous sera utile quand nous parlerons des méthodes de raffinement de la structure de départ.

4 - MÉTHODE DIRECTE PAR LES "PATTERSON SYNTHÉTIQUES"

Nous avons envisagé la construction du "Patterson synthétique" comme un procédé permettant de vérifier la validité d'une structure de départ.

En réalité cette méthode apparaît comme une méthode d'une grande précision : on peut l'utiliser pour améliorer la structure de départ quand celle-ci nous a été fournie par une des méthodes précédentes.

On peut aussi l'envisager comme une méthode de recherche de la structure de départ, tout à fait indépendante des autres méthodes.

Toutefois, nous devons remarquer que, par suite des servitudes qui sont inhérentes à l'appareil analogique dont nous nous servons, elle ne peut servir que pour des structures à deux dimensions, c'est-à-dire pour l'étude des projections de la structure.

La seule difficulté de cette méthode <u>directe</u> est de savoir lire "une fonction de Patterson ou une distribution de Patterson", la seconde éclairant la première. Il est impossible de donner ici autre chose qu'une marche à suivre pour la recherche d'une structure de départ.

1) On relève, s'il y en a, les coordonnées des atomes sur les rangées et plans de Harker (voir p. 139); comme ceux-ci sont peu

(1) Il serait d'un effet malheureux de les supprimer purement et simplement : ce serait réduire la "sphère de résolution" et perdre par conséquent du pouvoir séparateur.

lisibles on ne peut s'attendre à les préciser toutes (1), on peut donc tracer dans la maille un canevas plus ou moins serré des positions où peuvent se trouver des atomes.

2) On tache d'établir une structure, compte tenu de ce que nous savons de la molécule chimique, qui permette d'expliquer les pics de Patterson les plus voisins des origines.

3) On étend ceci de plus en plus loin de l'origine, jusqu'à ce que tous les pics soient convenablement expliqués.

Chaque essai se traduit par le dessin d'une structure et la photographie du "Patterson synthétique", que l'on compare à la fonction de Patterson.

Ceci ne va pas sans de grandes difficultés, parce que la méthode est trop sensible pour la recherche d'une structure de départ : il ne faut pas oublier en effet que le déplacement, même léger, d'un seul atome dans la structure déplace (n-1) pseudoatomes dans la distribution de Patterson et en change sensiblement l'aspect.

Par contre cette méthode directe possède toute la sensibilité requise pour améliorer une structure de départ déjà déterminée par l'une des méthodes précédentes. Il n'est pas négligeable de remarquer que l'amélioration par ce procédé ne nécessite aucun calcul, mais seulement la précision dans les dessins (2).

Ainsi une structure encore peu satisfaisante, dont le coefficient de reliabilité serait de l'ordre de 0,40, peut être facilement améliorée jusqu'à ce que ce coefficient ne soit plus que de 0,20 ou 0,25.

C - MÉTHODES DE "RAFFINEMENT" DE LA STRUCTURE DE DÉPART

Nous sommes moralement assurés de la validité de la structure de départ, bien que nous n'en ayons pas de preuve formelle. La seule preuve réelle qu'une structure de départ est bonne, on l'acquiert au cours du travail de raffinement : si elle est valable, elle se laissera raffiner jusqu'à ce que le coefficient de reliabilité

(1) On peut faire de même pour la figure qui, dans la fonction de Patterson représenterait les axes inverses d'ordre 4, quand il y en a.

(2) Pour fabriquer un "Patterson synthétique" il faut représenter au moins neuf mailles de la structure; les dessins doivent être faits avec une exactitude d'au moins 1/500° de la dimension totale : on arrive à préciser les positions atomiques à environ 1/100° des dimensions de la maille.

R tombe à des valeurs petites, compatibles avec les erreurs de mesures escomptées sur les observations d'intensité des taches. Si elle n'est pas valable, on s'en apercevra par l'impossibilité où l'on sera d'affiner la structure au-dessous d'une valeur beaucoup plus élevée que celle qui correspond aux erreurs de mesure.

C'est dire l'intérêt qu'il y a à travailler sur une structure de départ dont "le R" est peu élevé. Plus petite est cette valeur, moins grande est la probabilité d'être sur une structure fausse.

1 - MÉTHODE DIRECTE - MÉTHODE DE COCHRAN DES FONCTIONS DIFFÉRENTES

a) Principe

La principale méthode est appelée méthode de fonctions différences.

Elle consiste à calculer la synthèse de Fourier :

$$\delta(xyz) = \sum_p \sum_q \sum_r S_c(pqr) . \left[|F(pqr)_c| - |F(pqr)_o|\right] \cos 2\pi (px+qy+rz) .$$

Pour que δ signifie vraiment une différence, il faudrait être sûr que tous les signes S_c des facteurs de structure calculés soient exacts : alors δ (xyz) serait égal à la différence entre les "densités électroniques calculées" et les "densités électroniques vraies".

$$\delta(xyz) = f(xyz)_c - f(xyz)$$

Dans le langage des cristallographes, on appelle "densité calculée" :

$$f(xyz)_c = \sum_p \sum_q \sum_r \vec{F}(pqr)_c \cos 2\pi (px+qy+rz)$$

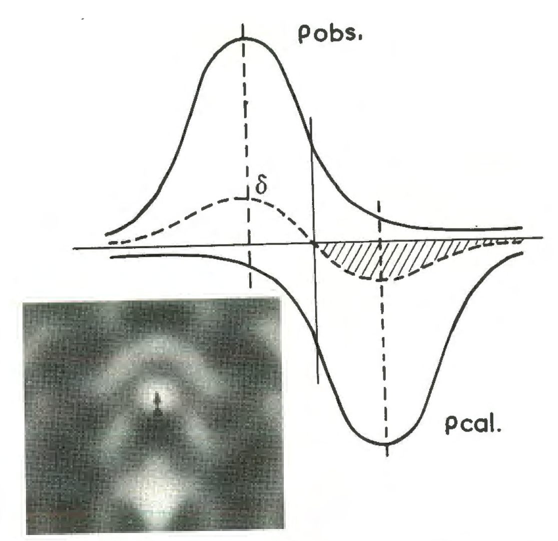
dans lesquelles les facteurs $\vec{F}(pqr)_c$ ont été obtenus par la formule de Bragg,

$$\vec{F}(pqr)_c = \sum_j A_j(pqr)\, e^{-B_j R^2_{pqr}} \cos 2\pi (px_j + qy_j + rz_j),$$

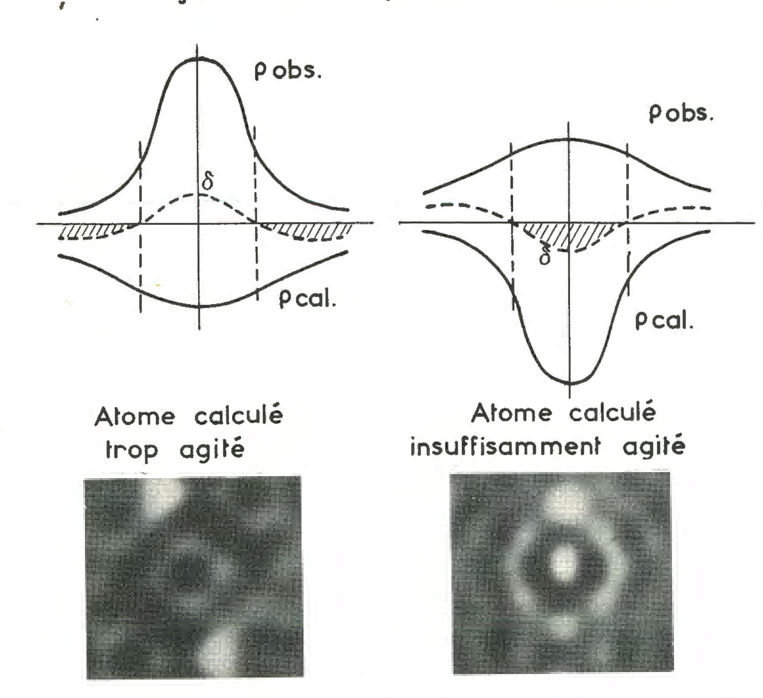
à partir des positions $x_j\ y_j\ z_j$ assignées par hypothèse aux atomes. On appelle "densité observée" la fonction

$$f(xyz)_o = \sum_p \sum_q \sum_r S_c(pqr) \quad F(pqr)_o \cos 2\pi (px+qy+rz)$$

elle ne diffère de la "densité vraie" que par l'incertitude de quelques-uns des signes S_c (nous ne savons pas combien, nous ne savons pas lesquels).



Ajustement des positions atomiques



Ajustement des facteurs thermiques

Fig. 65.- Fonctions différences

Mais, même si tous les signes ne sont pas encore ce qu'ils devraient être (à condition toutefois que les erreurs de signes ne soient pas trop nombreuses) la carte de Fourier Bragg qui représente δ(xyz) est au plus haut point intéressante à analyser, car on peut la supposer assez proche de la vraie fonction différence.

Le premier travail à effectuer est une mise à l'échelle des valeurs $|F_o|$ par rapport aux valeurs $|F_c|$. Cette mise à l'échelle a déjà été effectuée, mais d'une façon plus ou moins grossière : il convient de la réeffectuer avec plus de précision avant de calculer les différences $|F_o| - |F_c|$. Pour cela la méthode la plus simple consiste à égaler $\sum|F_o|$ et $\sum|F_c|$ en multipliant les $|F_o|$ par un facteur d'échelle convenable.

Puis on dresse le diagramme $\text{Log}\,\dfrac{|F_o|}{|F_c|}$ en fonction de R^2 $\left(\dfrac{2\sin\theta}{\lambda}\right)^2$: $\dfrac{F_o}{F_c} = k \times \dfrac{e^{-B_o R^2}}{e^{-B_c R^2}}$ - la droite moyenne devrait être horizontale et passer par l'origine. Si elle n'est pas horizontale, le coefficient de pente B donne une valeur du coefficient thermique plus exacte que celle que l'on a employée jusqu'ici.

Si elle ne passe pas par l'origine, son ordonnée pour $R^2 = o$ est Log k, on rectifiera l'échelle en multipliant les $|F_o|$ par 1/k, pour avoir une échelle plus convenable.

b) "Anomalies" de la fonction-différence ; corrections de la structure de départ (structure calculée)

Si notre structure hypothétique était exacte (les fonctions des atomes et les agitations thermiques identiques à celles que présentent les atomes dans le cristal) la fonction différence n'aurait plus aucune relation avec la structure calculée : elle montrerait des densités faibles, inhomogènes et distribuées sans aucun rapport avec les positions atomiques; cette carte des densités résiduelles est appelée carte d'erreurs : la densité δ(xyz) serait la T.F. des erreurs de mesures sur les $S_c|F_o|$.

Mais nous n'en sommes pas là, et la fonction-différence obtenue manifeste des "anomalies" au niveau des atomes.

1°) Si la position d'un atome est fausse : la position "calculée" sera marquée sur la f. et par un amas de "densité" négative, et la position réelle par un amas plus ou moins déformé de "densité" positive.

2°) Si elle est presque exacte, mais par exemple un peu trop à gauche, la position "calculée" sera marquée par deux amas couplés, l'un de densité positive à droite, l'autre de densité négative à gauche.

Fig. 66.- Recherche de la structure de la Bromo-10 éthyl-anthraquinone d'après C. HAUW, thèse 1959.

a) Fonction de Patterson

Fig. 66

b) Distribution de la fonction de Patterson correspondant à la structure de départ

Fig. 66

c) Première fonction différence (R = 0,260)

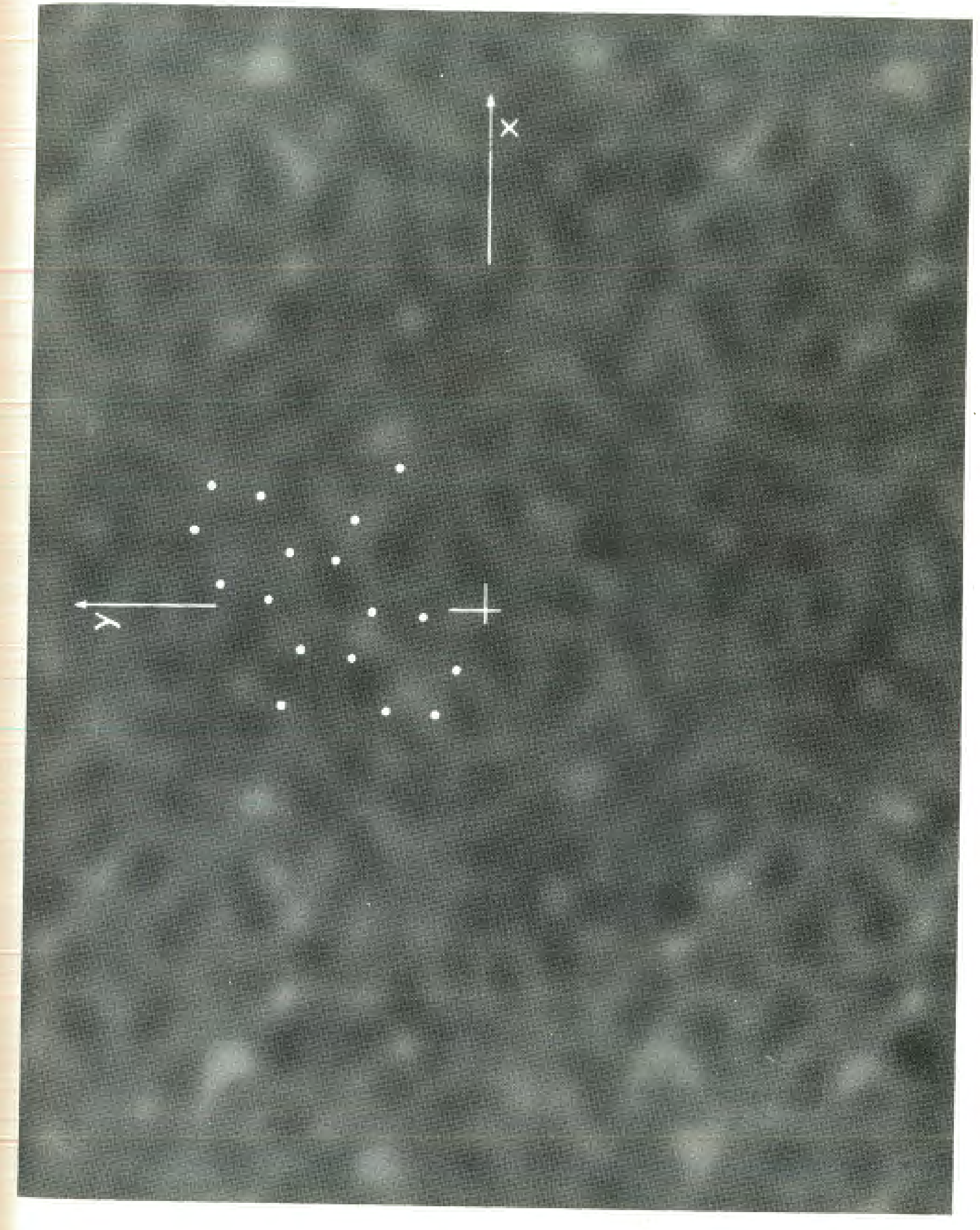


Fig. 66

d) Dernière fonction différence (R = 0,113)

(le même contraste photographique représente, dans la fig. d, une différence de densité électronique qui est dans le rapport $\frac{113}{260}$ par rapport à la fig. c).

3°) Si l'agitation thermique assignée à cet atome est trop faible, la position calculée sera le centre d'un amas négatif entouré d'une auréole positive. Réciproquement si l'atome "calculé" est trop agité, le centre sera positif et l'auréole négative (fig. 65).

4°) Si l'agitation thermique vraie de l'atome est anisotrope, et si l'on a pu déjà lui attribuer une agitation thermique isotrope convenable (agitation moyenne), la position "calculée" montrera deux amas positifs croisés avec deux amas négatifs, l'agitation de l'atome réel étant accentuée dans le sens des amas positifs.

5°) Enfin si, pour tous les atomes, les positions calculées sont marquées par un excès de densité positive, c'est que le facteur d'échelle choisi est encore un peu trop élevé. S'il était trop faible, tous les atomes seraient marqués par un excès de densité négative.

Lorsque l'on étudie des transformées à deux dimensions, le photosommateur de von Eller se montre très efficace : les densités positives apparaissent en noir, les densités négatives en blanc (le "zéro" est gris). On déplacera les atomes défectueux du côté de la tache noire, en s'éloignant de la tache blanche; on augmentera le facteur thermique de l'atome calculé s'il est le siège d'une anomalie blanche, auréolée d'une anomalie noire, etc...

Ces corrections étant faites, on calcule de nouveau les $\vec{F_c}$ de la structure rectifiée (en notant ceux qui changent de signe) et on fait une nouvelle fonction différence; et ainsi de suite...

Lorsque l'on effectue le travail sur calculateur électronique, le prix de revient du calcul étant élevé, on se borne à faire 3 à 4 fonctions différences. Le photosommateur de von Eller permet de multiplier le nombre des fonctions différences, le prix du calcul étant négligeable. C'est la méthode employée en particulier par J. Clastre, qui grâce au photosommateur, se permet de ne corriger, sur chaque fonction différence, qu'une seule anomalie, celle qui est la plus forte : on contrôle ainsi les répercussions, que peuvent avoir sur les autres atomes les corrections effectuées sur un seul atome : elles sont faibles mais quelquefois non négligeables. La méthode de Clastre pourrait s'appeler méthode de raffinement contrôlé.

c) Structure définitive

Quand s'arrêtera-t-on de faire des fonctions différences ? On peut se fier seulement à la valeur du facteur de reliabilité R, que l'on calcule à chaque fonction différence. Ce facteur diminue à chaque nouvel essai, mais il arrive un moment où l'on ne parvient plus à le faire diminuer, par les seules corrections mentionnées aux p. 171-6. Si l'on ne se fie qu'à la valeur de R, on peut aller trop loin et corriger les éléments de la "carte d'erreurs" qui sont superposés aux atomes. Nous préconisons plutôt de s'arrêter de toucher à la structure lorsque les défauts de la fonction différence au niveau des atomes sont réduits aux mêmes valeurs que les défauts localisés dans les vides de la structure : il n'y a aucune raison de penser que la "carte d'erreurs" ait une intensité différente dans les espaces remplis d'atomes et dans les espaces vides d'atomes.

Rimsky (1) donne une méthode de contrôle plus sévère et qui arrête le raffinement beaucoup plus vite. C'est aussi l'avis de Kitaïgorodsky et des cristallographes russes, qui en cela s'opposent à l'école occidentale.

REMARQUES :

1°) Il n'est pas utile, pour commencer à appliquer la méthode des fonctions-différences, d'attendre que la structure de départ soit presque exacte (un petit nombre de signes faux sur des taches éloignées et faibles). En appliquant un facteur thermique artificiel de façon à augmenter la convergence des deux séries $|F_o|$ et $|F_c|$, on élimine la plupart de ces facteurs de structure douteux, et la méthode est déjà applicable pour des ajustements grossiers. Par la suite on diminuera progressivement le facteur thermique (on réintroduira ces facteurs de structure) jusqu'à déterminer la valeur moyenne approchée du facteur thermique, puis la valeur individuelle exacte du facteur thermique de chaque atome.

2°) On remarquera que dans la plupart des cas, l'ajustement des facteurs thermiques individuels permet de gagner beaucoup sur la précision (diminuer la valeur de R) et qu'il n'est pas négligeable de le faire. Cela montre sans doute que les agitations thermiques ainsi déterminées ont une valeur physique. Les cristallochimistes en tiennent de plus en plus compte.

3°) Enfin un avantage de la méthode des fonctions différences est d'éliminer toutes les erreurs qui peuvent provenir de la limitation du spectre (voir p. 56) : on compare en effet deux spectres ("calculé" et "observé"), limités par la même sphère de résolution. Les effets de limitation du "spectre observé" sont annulés par ceux, de signe contraire, de limitation du "spectre calculé".

Par contre ces effets de limitation de spectre restent visibles sur les cartes de Fourier Bragg que l'on publie généralement ($f(xyz)$: $T.F.\{\langle S_c \mid F_o \mid \rangle\}$ et les dénaturent quelque peu. Il serait plus utile de publier la dernière fonction différence, qui fournit, elle, une preuve de la validité de la structure.

---

(1) Caticha-Ellis et Rimsky : Acta cryst. 1958 - 11 - 481.

2 - MÉTHODES RÉCIPROQUES

Nous dirons peu de chose de ces méthodes qui ont pourtant un intérêt pratique considérable pour l'avenir, parce qu'elles permettent d'instaurer des méthodes entièrement automatiques de raffinement, que l'on peut confier à des calculateurs électroniques.

Le point de vue est le suivant : étant donné une liste de termes $|F_o|$ et une liste de termes $|F_c|$, correspondants à la structure de départ, comment amener cette deuxième liste à ressembler terme à terme et le plus étroitement possible à la première; les termes de la deuxième liste ne sont pas indépendants entre eux mais dérivent tous des 3 n coordonnées ($x_j\, y_j\, z_j$), des n variables $A_j(R)$ et des n facteurs B_j.

La méthode à appliquer est celle des "moindres carrés" (1) ou une méthode analogue comme la méthode de "plus grande pente" (2).

Une méthode des moindres carrés a été adaptée aux conditions de fonctionnement d'un grand calculateur électronique (IBM-704) : Ainsi le raffinement d'une structure de départ devient absolument automatique (3); le raffinement échappe presque entièrement au contrôle du cristallographe, et, en l'état actuel, c'est peut-être dommage.

3 - RÉSULTATS

Pour un cristal "mosaïque" (voir p. 123), lorsque tous les atomes de la structure sont à peu près de même poids et peu absorbants, les positions $x_j\, y_j\, z_j$ peuvent être déterminées aujourd'hui avec une erreur de l'ordre du 1000° des périodes principales de la maille ($|a|, |b|, |c|$), cela veut dire souvent à moins de ± 0,005 Å près.

On en déduit immédiatement la valeur des distances atomiques et par conséquent des "longueurs de liaison" à environ ± 0,01 Å près : c'est une précision inférieure au centième en grandeur relative.

On sait le cas que les chimistes font de ces longueurs de liaison et le rôle que ces mesures ont joué et jouent encore dans la chimie théorique.

---

(1) Taylor : phys. Rev. 1948-73-1261; Cochran : Acta crystal. 1948-1-138; Cruikshank : Acta cryst. 1952-5-511.

(2) Booth : proc. Roy. Soc. 1949 (A) 197-336; Vand : Acta cryst. 1951-4-285-6.

(3) Sayre : programme NY-XR1 Cie IBM; Vand et Pepinsky : Zeitsch Kristal. 1958-111-52.

Cette précision varie beaucoup dans le cas où la structure contient des atomes de masses électroniques très différentes : par exemple, si dans une "structure à atome lourd" on peut préciser la position de l'atome lourd à moins de 0,005 Å près, par contre les atomes légers sont placés avec plus d'imprécision et les valeurs des distances interatomiques d'une molécule légère organique (liée à cet atome lourd) ne sont plus connues qu'à environ ± 0,02 Å près. C'est un défaut de la méthode des atomes lourds d'entraîner une pareille imprécision sur les dimensions de la molécule légère.

De même, les composés minéraux de métaux très lourds (plomb, uranium) laissent en général deviner avec beaucoup de précision les positions du métal dans la structure (dans la mesure où les corrections d'absorption ont été bien faites). Par contre les atomes légers, comme l'oxygène, présents dans la même structure ne se voient pratiquement pas : leur contribution aux amplitudes $\vec{F}(pqr)$ sont presque de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

Il en est de même dans les structures organiques, lorsque l'on veut distinguer l'hydrogène. Cependant, à condition que la structure ne contienne pas d'atome lourd et si le raffinement a été conduit assez loin, on voit apparaître sur les dernières fonctions différences des amas de densité positive, de l'ordre de 0,8 à 1 électron/Å^3 au maximum, qui correspondent à l'hydrogène.

Dans l'un et l'autre cas (hydrogène dans une structure organique, oxygène en présence de l'uranium), il est actuellement préférable d'étudier la structure par la diffraction des neutrons. Mais il n'est pas toujours possible de fabriquer des monocristaux assez gros pour y arriver.

Ne doutons pas d'ailleurs que les progrès que l'on entrevoit dans les techniques de cristallisation et dans les mesures de diffraction des rayons X, nous permettent un jour d'améliorer sensiblement la précision des résultats actuels.

Il sera possible de chiffrer avec une approximation meilleure, d'une part les densités électroniques dans l'atome et sur les liaisons chimiques, et d'autre part les paramètres exacts de l'agitation thermique de chaque atome, à toute température.

De tels résultats auraient une influence considérable sur la cristallochimie et sur la physico-chimie de l'état solide.

TROISIÈME PARTIE

APPLICATIONS DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X

MÉTHODES DE POUDRES

CHAPITRE PREMIER

DIAGRAMMES DE POUDRES EN RAYONNEMENT FILTRÉ

A - INTRODUCTION

L'étude des monocristaux par la diffraction des rayons X présente une utilité surtout théorique : la détermination des structures cristallines (cristallochimie). D'autre part, les techniques employées (particulièrement les techniques de calcul) ne sont pas à la portée de tous les laboratoires. Ajoutons que les résultats quelquefois décevants auxquels on arrive après de volumineux calculs, la rareté des "bons cristaux" (qui se prêtent à de bonnes mesures) ne sont pas pour encourager beaucoup de cristallographes dans cette voie, quel que soit l'intérêt passionnant de cette recherche.

Au contraire la diffraction des Rayons X par les poudres cristallines a une application immédiate dans de nombreux domaines. C'est une technique relativement facile qui ne nécessite que peu de calculs, et porte sur un matériau simple et facile à obtenir dans la plupart des cas : une poudre finement cristallisée, un solide finement broyé. De ce fait on utilise cette technique dans d'innombrables laboratoires de recherches physiques, chimiques ou industrielles.

Les principales applications des techniques de poudres sont les suivantes :

1°) Identification rapide de l'espèce minérale. Chaque espèce présente un diagramme de diffraction caractéristique reconnaissable aux diamètres des "anneaux" de diffraction (voir fig. 67) et à leurs intensités relatives, elle nécessite très peu de matière (une fraction de mgr suffit) et ne l'altère pas, contrairement à l'analyse chimique.

2°) Analyse des mélanges solides : les espèces minérales qui constituent le mélange s'inscrivent par leurs diagrammes de diffraction qui se superposent (pour former le diagramme du mélange)

avec des intensités relatives proportionnelles à leurs concentrations. Il est possible d'identifier et de doser les constituants minéralogiques de mélanges binaires ou ternaires.

Cette analyse complète les résultats de l'analyse chimique : celle-ci donne la composition atomique ou moléculaire du mélange, celle-là la composition en espèces minérales.

3°) Analyse des solutions solides : deux minéraux capables de former une solution solide donnent un diagramme de diffraction dont les "anneaux" sont, par leurs diamètres et leurs intensités, intermédiaires entre ceux des diagrammes propres aux deux constituants : la mesure du déplacement des "raies" (variation du diamètre des anneaux) permet de déterminer la composition chimique de la solution solide. La mesure des intensités des raies apporte le supplément d'information indispensable lorsqu'il s'agit d'une solution solide ternaire (voir Livre II).

Ces trois premières applications sont les plus fréquentes. Elles permettent de déterminer les phases cristallines présentes dans un matériau solide. Elles sont principalement employées dans le domaine de la métallurgie pour la reconnaissance et l'analyse des éléments constitutifs des alliages. Aucun laboratoire de métallurgie ne saurait actuellement se passer d'un équipement Rayons X. Mais leur rôle n'est pas moindre dans des domaines moins riches de l'industrie minérale (céramique, ciment, phosphates...). Leur importance s'accroît sans cesse et envahit de nouveaux domaines: l'industrie chimique et pharmacologique.

Elles ne peuvent pas, non plus, être ignorées du minéralogiste: aucune diagnose d'espèce minérale ne peut se faire actuellement sans référence à son diagramme de poudre. Ceci est d'autant plus indispensable que les solutions solides sont particulièrement fréquentes dans toutes les familles de minéraux naturels (silicates en particulier) : beaucoup d'espèces, caractérisées par des compositions chimiques qui semblaient typiques, se sont révélées être des solutions solides d'autres espèces.

4°) L'étude des textures des corps solides : on entend par là ce qui dans un matériau relève de la finesse des grains, de leurs formes, de leur cristallinité et de leurs dispositions réciproques et intrications, toutes propriétés auxquelles il doit ses qualités ou défauts, mécaniques ou physiques.

Les rayons X se montrent efficaces justement dans le domaine où le microscope cesse d'être utile : lorsque les dimensions des "grains" sont de l'ordre du 10e ou du 100e de μ.

Ainsi la diffraction des rayons X est-elle couramment employée dans l'industrie métallurgique pour l'étude des produits laminés (tôles), étirés (fils) ou emboutis, recuits ou trempés.

Des techniques assez analogues à celle de l'étude des textures métalliques se sont développées pour :

5°) L'étude des fibres : Les fibres textiles (cellulose, laine, soie, fibres artificielles) montrent une certaine cristallinité : le taux de cristallinité (par rapport à la partie amorphe de la fibre), la finesse et l'allongement des cristallites (parties cristallines de la fibre), le degré d'orientation de ces cristallites par rapport à l'axe de la fibre, régissent les propriétés mécaniques recherchées dans les textiles.

Les fibres minérales (amiantes) et les argiles sont l'objet d'études semblables.

Ces applications ne sont pas les seules que l'on puisse mentionner. Parmi les autres applications nous mentionnerons la mesure exacte des déformations thermiques ou élastiques et la détermination de leurs constantes anisotropes. En effet la méthode des poudres permet de mesurer les distances réticulaires avec une grande précision.

Enfin lorsqu'on est dans l'impossibilité d'obtenir des monocristaux, les diagrammes de poudre permettent de déterminer les structures cristallines à condition qu'elles soient assez simples. Il en a été ainsi en particulier pour toutes les structures de symétrie cubique que présentent les métaux et les alliages : leurs diagrammes de poudre sont caractérisés par un petit nombre d'anneaux qu'il est facile d'identifier à des taches de diffraction et à des plans atomiques du cristal. La mesure des intensités des anneaux nous permet de calculer le facteur de structure F(pqr). Il peut en être de même pour les structures simples appartenant à des minéraux des systèmes hexagonal, quadratique et rhomboédrique. Les diagrammes de poudre sont encore assez peu compliqués pour que l'on puisse faire correspondre des plans réticulaires à la plupart des anneaux de diffraction; mais il peut arriver que certains anneaux, correspondants à des plans réticulaires différents, se superposent : d'où une difficulté pour déterminer les valeurs F(pqr). D'autre part les anneaux sont beaucoup plus nombreux que dans les diagrammes d'espèces cubiques et, pour cette raison beaucoup plus faibles. Certains F(pqr) ne sont plus mesurables parce que trop faibles.

Enfin pour les minéraux appartenant aux trois autres systèmes, les difficultés dues à la multiplication des anneaux, à la fréquence de leurs superpositions, et à la faiblesse de leurs intensités, font qu'il est pratiquement impossible, la plupart du temps, de tirer d'un diagramme de poudre quelque précision sur la structure cristalline.

B - CHAMBRE DE DEBYE-SCHERRER

La chambre de Debye-Scherrer est construite sur le même principe qu'une chambre de Bragg.

Comme dans la chambre de Bragg, on utilise un pinceau de rayons X rendus monochromatiques par un filtre. Le pinceau est défini par un collimateur.

Dans l'axe de la chambre, sur le support tournant, on dispose l'échantillon de poudre. Celle-ci doit être formée de grains très fins (grains de l'ordre du μ), au besoin soigneusement broyée. (Les fils métalliques, les fibres sont exposés tels quels). L'échantillon de poudre ou "bâtonnet" peut être fabriqué :

1°) soit en agglomérant la poudre à l'aide d'un peu de liant plastique, c'est-à-dire amorphe, (en général une colle) et en façonnant la pâte obtenue en "saucisson" (1) de 0,2 à 0,3 mm de diamètre. Le bâtonnet durcit en séchant.

2°) soit en enduisant un mince fil de verre (amorphe $\varphi < 0,1$ mm) d'une couche de la même pâte de façon à obtenir une couche cylindrique dont le diamètre extérieur est de 0,2 ou 0,3 mm.

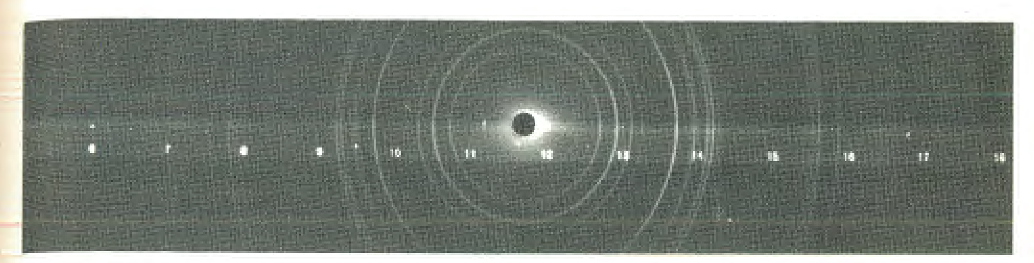
3°) soit en remplissant un capillaire de verre mince ou de plastique que l'on remplit avec la poudre sèche en la tassant. Le diamètre interne est de 0,2 mm à 0,3 mm, l'épaisseur de la paroi amorphe (si c'est du verre ordinaire) est de l'ordre de 2 à 3 centièmes de mm (absorption négligeable des rayons X).

Le diamètre du collimateur est un peu supérieur à celui du bâtonnet, de façon à pouvoir être sûr de noyer largement le bâtonnet dans le pinceau de rayons X.

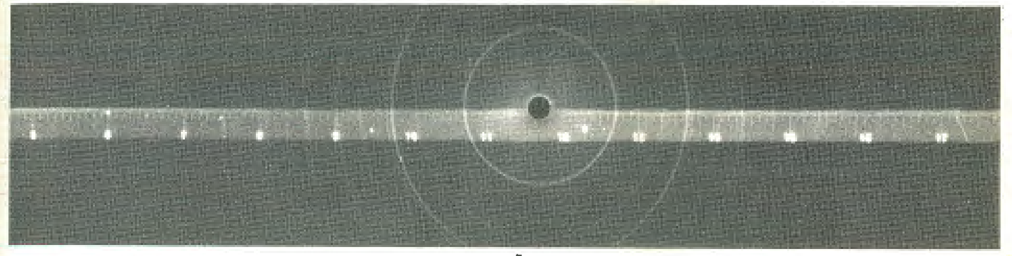
La quantité de matière irradiée par ce pinceau est très faible : 0,02 mm^3 pour un bâtonnet de 0,3 mm de diamètre. C'est là un avantage dans les cas où il est difficile de réunir beaucoup d'une matière rare. Mais en général, c'est un inconvénient : pour rapporter à une masse importante les dosages obtenus sur 0,02 mm^3, il est indispensable de soigner extrêmement l'échantillonnage du produit et d'homogénéiser à la perfection le produit broyé.

En supposant que l'encombrement des grains soit de l'ordre du μ, on calculera facilement que le volume de bâtonnet irradié par les rayons X contient quelque 10^7 grains. On peut considérer que 10^7 grains se présentent avec toutes les orientations possibles par rapport au pinceau de rayons X. (Ces orientations ne différe-

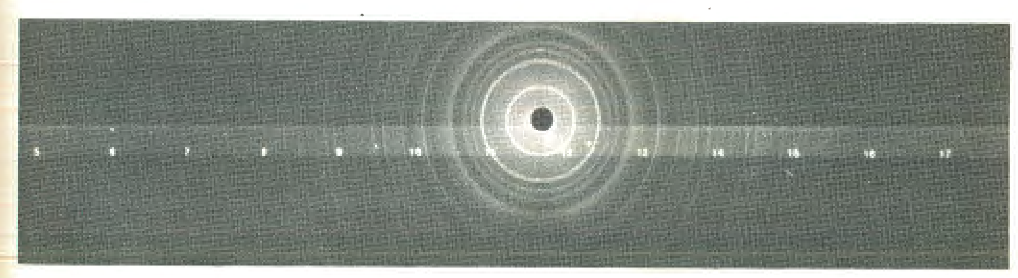
(1) Sous forme de "roulures" obtenues soit en roulant la pâte granuleuse entre 2 lames de verre, soit en pressant la pâte dans une petite presse.



a



b



c

Fig. 67.- Diagramme de Debye Scherer

Beudantite (rhomboédrique)
Olivenite (orthorhombique)
Bayleyite (monoclinique)

raient entre elles que de 3 à 4 minutes en moyenne (1)). On peut supposer que l'effet de ces nombreux grains sera le même que celui d'un cristal unique tournant dans toutes les directions autour de son centre.

Lorsque nous supposons que ce cristal tourne autour de C, il nous faut supposer en même temps que son réseau réciproque tourne de façon isotrope autour de son origine I (2). Chaque noeud (pqr) du réseau réciproque engendre alors une sphère de rayon N_{pqr}. Ces sphères coupent la sphère d'Ewald selon des petits cercles perpendiculaires au pinceau des rayons X incidents. Ainsi les plans (pqr) de grains de la poudre donneront des rayons diffractés portés sur un cône de sommet C et dont la base est le cercle pqr. L'ouverture de ce cône est $4\theta_{pqr}$, θ_{pqr} étant l'angle de Bragg pour les plans (pqr) du cristal : (fig.68).

On peut photographier ces cônes de rayons diffractés sur une plaque photographique placée normalement sur le faisceau incident. A chaque plan (pqr) correspond un anneau circulaire : ce sont les anneaux de Debye Scherrer. La mesure du diamètre L_{pqr} d'un anneau permet de calculer rapidement la distance réticulaire correspondante d_{pqr}

$$\text{tg } 2\theta = \frac{\frac{1}{2} L_{qpr}}{R_0} \quad \text{d'où l'on tire } \sin\theta$$

ensuite on applique la loi de Bragg $d_{pqr} = \dfrac{\lambda}{2 \sin\theta}$

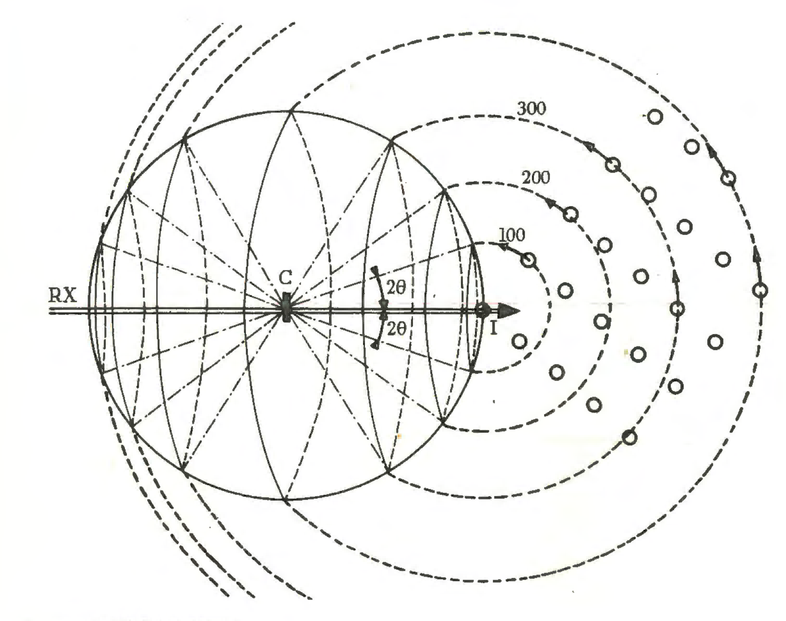
Dans un diagramme de Debye-Scherrer, chaque anneau correspond à la réflexion de Bragg sur une famille de plans réticulaires. Les anneaux sont classés à partir du centre du diagramme, par ordre de d_{pqr} décroissantes.

Mais on préfère les photographier dans une chambre de Debye-Scherrer, sur un film cylindrique. Les anneaux prennent une forme elliptique (intersection d'un cône par un cylindre, étalée à plat par développement du film cylindrique). On obtient ainsi le diagramme complet de Debye-Scherrer; la mesure du diamètre d'un anneau sur le film étalé se fait sur la ligne équatoriale : elle permet de déterminer directement l'angle θ de Bragg.

---

(1) Ainsi chacun des grains qui se trouvent à un moment donné dans les conditions de Bragg pour qu'un plan (pqr) donne une réflexion des rayons X, formera une petite tache. La densité de ces taches sera d'une par 3 ou 4 minutes d'arc, soit une tache environ par $\frac{1}{20}$ de mm (chambre de 240 mm de tour). En faisant tourner le bâtonnet autour de son axe on multiplie la densité de répartition de ces taches par 2 000 environ.

(2) Réseau réciproque construit à l'échelle $R_0\lambda$ (p. 101).



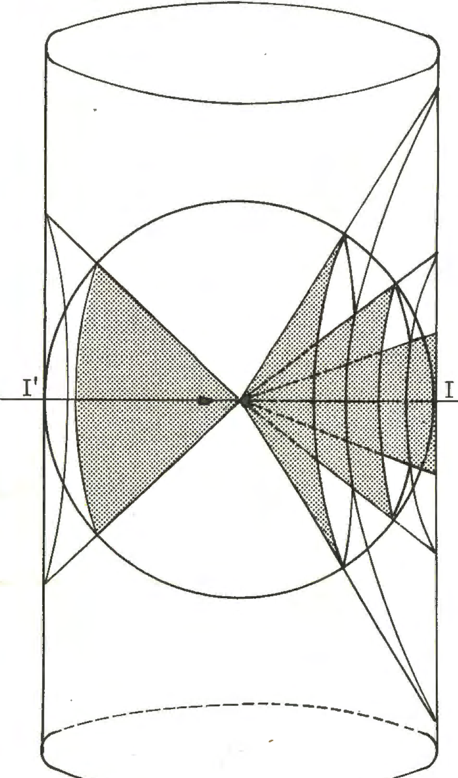


Fig. 68.- Principe de la formation des anneaux de Debye-Scherrer.

a) relation entre la figure réciproque de la poudre (sphères en pointillé) et les angles 4 θ des anneaux de D.S.

b) Les cônes de rayons diffractés par la poudre et les anneaux de D.S. sur le film cylindrique.

Sur une chambre de 360 mm de circonférence (1), 1 mm équivaut exactement à 1°. Le diamètre L donne donc directement la valeur 4θ . On calculera la distance réticulaire correspondante par la formule $d_{pqr} = \dfrac{\lambda}{2 \sin \frac{L}{4}}$.

On remarquera sur la figure 67 que les anneaux de Debye Scherrer sont fermés autour du point I (point de sortie du pinceau de rayons X) tant que $\theta < 45°$. Pour $\theta = 45°$ ($4\theta = 180°$) le cône diffraction devient un plan normal aux rayons X et l'anneau se réduit à 2 génératrices verticales du cylindre. Pour $\theta > 45°$ les anneaux se ferment autour de I', point d'entrée des rayons X dans la chambre.

1 - MESURE PRÉCISE DES DISTANCES RÉTICULAIRES

$$d_{pqr} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{pqr}}$$

elle revient à la mesure précise de l'angle θ de Bragg $\theta = \frac{L}{4}$.

1°) Pour cela il est indispensable que l'axe de rotation du bâtonnet soit rigoureusement confondu avec l'axe de révolution du film cylindrique.

Une excentricité de l'ordre de $\frac{1}{10°}$ mm dans la direction CI entraîne une erreur de lecture sur le diamètre de l'anneau de $\frac{2}{10} \sin \frac{L}{2}$, maxima pour L = 180° (anneaux rectilignes des diagrammes). L'erreur est alors de $\frac{1}{20°}$ de degré sur l'angle θ . L'erreur sur la distance réticulaire est de l'ordre de $\frac{2}{3} \lambda\ 10^{-3}$ (soit environ 0,001 Å avec λ Cu kα = 1,54 Å). Une excentricité du même ordre dans la direction perpendiculaire à CI présente beaucoup moins d'importance (fig. 69).

Pour diminuer l'erreur relative due au défaut d'excentricité de la chambre, comme pour diminuer l'erreur de lecture, on aurait intérêt à utiliser des chambres de grand rayon, par exemple des chambres de 720 mm de tour (1 mm représente $\frac{1}{2}$ degré), mais on perd en intensité (celle-ci varie en fonction de $1/d^2$).

(1) La circonférence doit être mesurée au niveau de l'émulsion photographique (surface interne du film cylindrique). On emploie couramment des films "double-couche" (émulsion sur les 2 faces) pour gagner en sensibilité; le diamètre doit alors être mesuré sur la "fibre moyenne" du film.

Aussi on utilise plus fréquemment de petites chambres de 180 mm ou de 240 mm (1 mm vaut 1°5).

Il faut aussi compter sur l'hygroscopicité du film qui subit de légères déformations pendant le développement, le rinçage, le séchage. On palie à cet inconvénient en photographiant, dès que la pose aux rayons X est terminée, une échelle transparente (en $\frac{1}{5°}$ de millimètre) appliquée sur l'équateur du film. Certains préfèrent mélanger une petite quantité d'aluminium en poudre au bâtonnet : les anneaux de Debye-Scherrer de l'Aluminium, superposés à ceux de la poudre étudiée servent de diagramme-étalon.

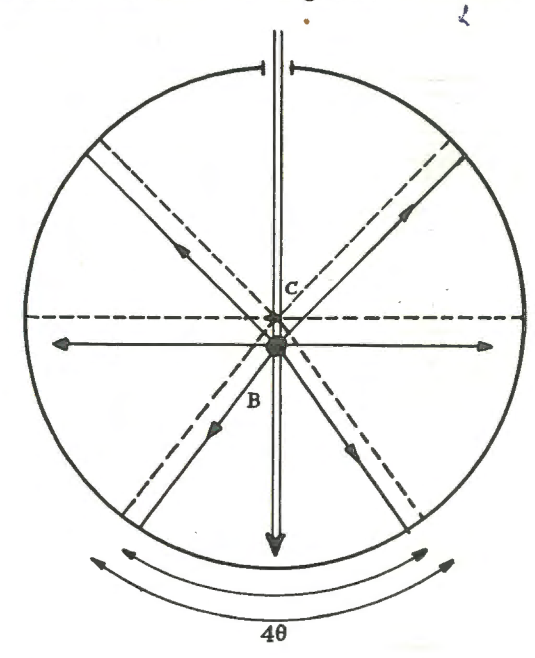


Fig. 69.- Erreur due à un défaut de centrage du bâtonnet.

Mais les seules causes d'erreurs ne sont pas celles dues à une mauvaise construction de la chambre ou aux dilatations du film sous l'effet de l'hygroscopicité, les erreurs les plus importantes viennent de :

a) l'épaisseur du bâtonnet et de son pouvoir absorbant,

b) du fait que la radiation employée n'est pas monochromatique.

a) le profil transversal d'un anneau, photométré le long de l'équateur n'est pas symétrique : par suite de l'absorption des rayons X à travers le bâtonnet, le maximum est légèrement déplacé

vers l'extérieur (vers I'). Ceci est particulièrement net pour les substances très absorbantes pour lesquelles on a l'impression que les premiers anneaux sont dédoublés. (La diffraction due au centre du bâtonnet est absorbée, et seule sa partie superficielle diffracte). Ainsi les angles θ mesurés sont légèrement trop forts et les d_{pqr} calculés légèrement trop faibles. La dissymétrie est moins accusée pour les grands angles ($\theta > 120°$).

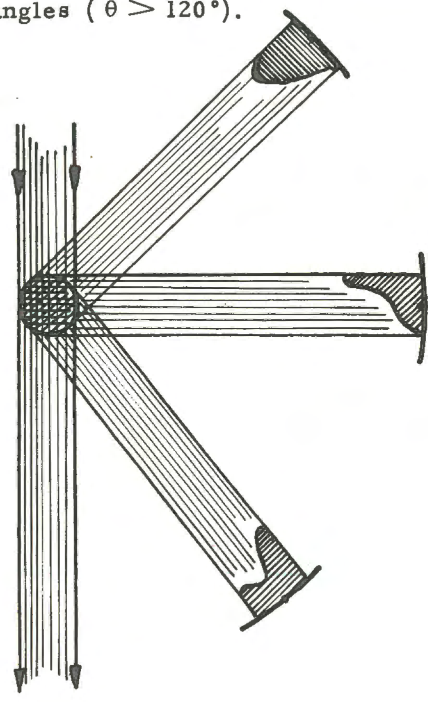


Fig. 70.- Types de profils des rayons diffractés par un bâtonnet absorbant.

b) Le filtre a sensiblement éliminé toutes les radiations autres que la radiation Kα mais celle-ci est constituée par un doublet : par exemple $K\alpha_1 = 1,53739$ Å et $K\alpha_2 = 1,54123$ Å pour le rayonnement du cuivre. La première est deux fois plus intense que la seconde. On obtient donc en réalité toujours deux diagrammes superposés de l'échantillon : les anneaux $K\alpha_1$ deux fois plus intenses que les anneaux $K\alpha_2$, sont d'un diamètre légèrement plus petit.

En effet pour un même plan pqr :

$$2\,d_{pqr} = \frac{\lambda\,K\alpha_1}{\sin\theta_1} = \frac{\lambda\,K\alpha_2}{\sin\theta_2}$$

d'où $\dfrac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2} = \dfrac{\lambda\,K\alpha_1}{\lambda\,K\alpha_2} = 0,9968$ (rayonnement Kα du cuivre).

Les premiers anneaux $K\alpha_1$ $K\alpha_2$ sont pratiquement superposés, mais le fait que la partie de l'anneau due à $K\alpha_1$ se trouve à l'intérieur déplace le maximum légèrement vers le point I. (Cette dissymétrie compense celle due à l'absorption); vers $\theta = 15°$, les anneaux $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ commencent à se séparer et le dédoublement s'accentue à mesure que θ tend vers 90°.

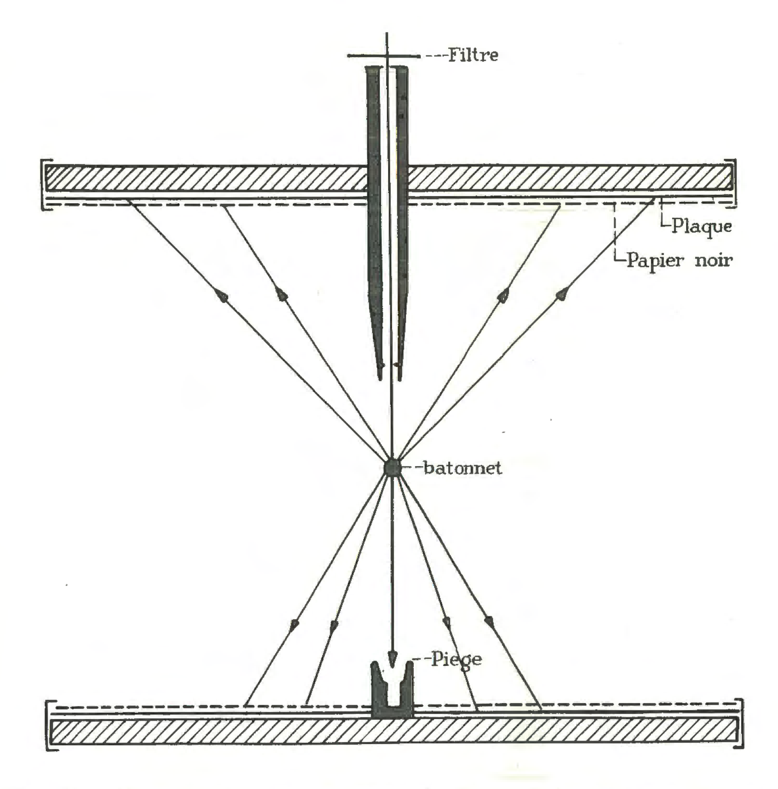


Fig. 71.- Photographie des anneaux de Debye-Scherrer sur plaques.

La plaque 1 reçoit les premiers anneaux (diffraction directe).
La plaque 2 reçoit les derniers anneaux (diffraction en retour)(les distances bâtonnet-émulsion photographique doivent être connues avec précision).

Les derniers anneaux apparaissent tous comme des doublets largement séparés : ($\Delta\,\theta \simeq 2°$ pour $\theta = 80°$) : le bichromatisme de la raie K_α n'est plus gênant pour les derniers anneaux (voir fig.67).

De tout ceci il ressort que les meilleures déterminations de d_{pqr} sont faites sur les derniers anneaux (anneaux de diffraction en retour) ce sont ceux aussi sur lesquels l'erreur de lecture ΔL (environ ± 0,1 mm) a le moins de conséquence sur la valeur de d_{pqr}.

En effet l'erreur relative sur d_{pqr} est donnée par la formule :

$$\frac{\Delta d_{pqr}}{d_{pqr}} = \frac{1}{d_{pqr}} \Delta\left(\frac{1}{\sin\theta}\right) = -\frac{\cos\theta.\Delta\theta}{\sin^2\theta} \frac{2\sin\theta}{\lambda} = -\frac{2\,\mathrm{cotg}\,\theta}{\lambda}\Delta\theta$$

elle s'annule pour les derniers anneaux, lorsque θ tend vers 90°. Ainsi si l'on veut connaître avec précision d_{100}, il est préférable de calculer, sur le dernier ordre visible, d_{poo} et de multiplier cette valeur par p. On peut se contenter alors de photographier les derniers anneaux D.S. sur une plaque portée sur le collimateur lui-même (photo D.S. en retour). Il y a toutefois intérêt à considérer toutes les valeurs déduites des anneaux 100, 200.... p00, car elles permettent de tenter une extrapolation vers la valeur théorique $\theta = 90°$ (ou l'erreur de mesure n'aurait plus d'influence). En principe si l'on portait les valeurs p d_{poo}, et les valeurs correspondantes cotg θ en abscisses, les points figuratifs se trouveraient placés entre deux droites qui convergeraient vers un même point de l'axe vertical, ce point serait la valeur exacte de d_{poo}.

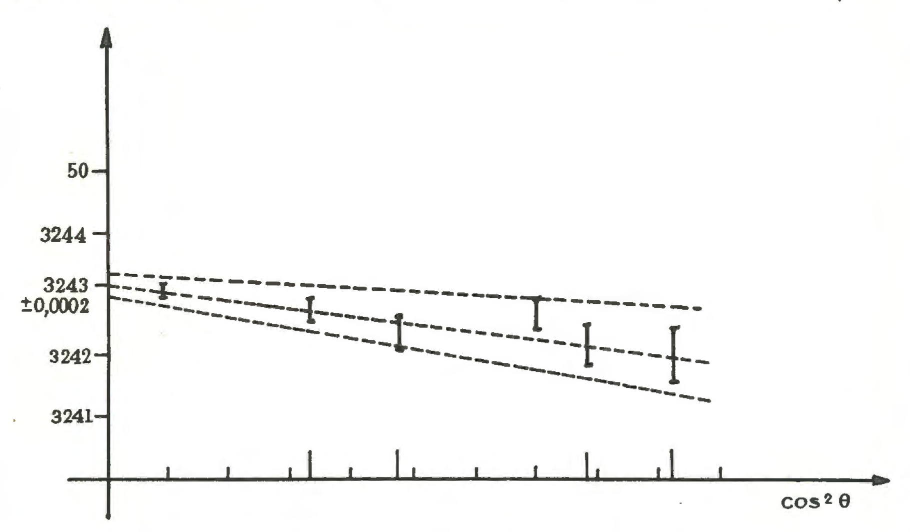


Fig. 72.- Extrapolation de Bradley et Jay.

Dans la pratique on préfère (diagramme de Bradley et Jay) porter les valeurs de $\cos^2\theta_{poo}$ en abscisses et p d_{poo} en ordonnées. Les points expérimentaux se trouvent compris entre deux droites convergentes vers un même point de l'axe vertical que l'on considère comme la valeur exacte (1).

(1) Pour multiplier les points figurés sur ce diagramme, on a intérêt à calculer d_{100} à partir des autres anneaux pqr. Ceci est particulièrement facile pour les diagrammes d'espèces cubiques : $d_{100} = \frac{\sqrt{p^2+q^2+r^2}}{d_{pqr}}$.

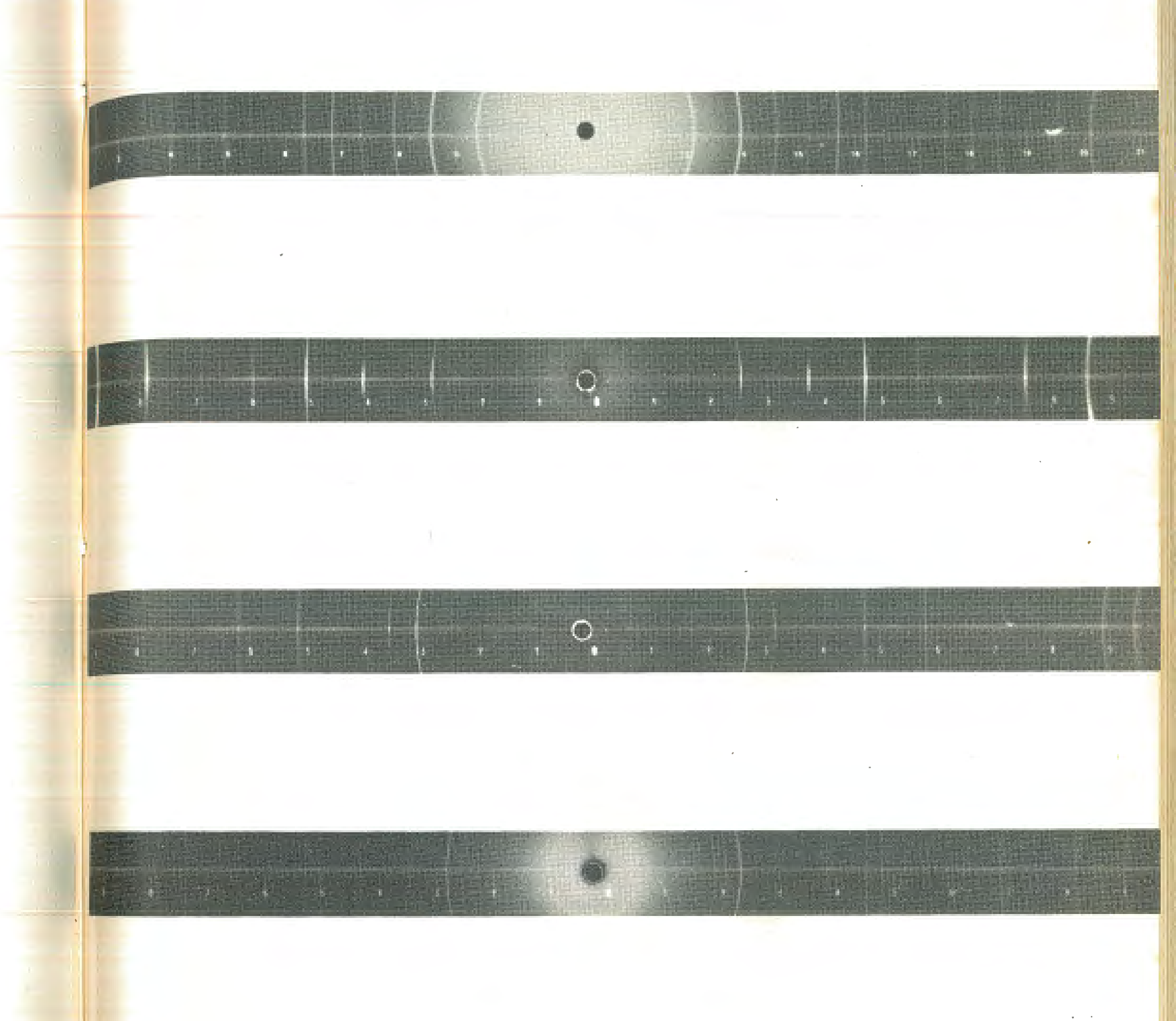


Fig. 73.- Diagramme de K Cl (cubique simple)

Diagramme de tungstène W (cubique centré)
Diagramme de cuivre (cubique faces centrées)
Diagramme de cadmium (hexagonal)
On aperçoit, en particulier sur le diagramme du cuivre, le dédoublement dû aux raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$.

La précision atteint facilement 10^{-4} Å et on peut la mener plus loin. A cette précision, il faut tenir compte de la température à laquelle le diagramme a été effectué. On pourra, à l'aide de ces mesures de précision déterminer la valeur du coefficient de dilatation thermique qui est de l'ordre de 10^{-5} Å pour 1 Å par degré centigrade.

2 - INDEXATION DES ANNEAUX

a) Indexation des anneaux de Debye-Scherrer pour une espèce cubique

Les réseaux de Bravais des espèces cubiques appartiennent à l'un des 3 modes suivants : cubique simple (P), cubique centré (I), cubique faces centrées (F). La distance réticulaire d'un plan (pqr) étant donnée par la formule :

$$d_{pqr} = \frac{ao}{\sqrt{p^2 + q^2 + r^2}}$$

Les anneaux se succèderont de la façon suivante :

mode P (p.114 livre I) pas d'extinction systématique (voir p. 136).

pqr	100	110	111	200	210	211	220	221 300	310	311...
$\frac{d_{pqr}}{ao}$	1	$2^{-\frac{1}{2}}$	$3^{-\frac{1}{2}}$	$4^{-\frac{1}{2}}$	$5^{-\frac{1}{2}}$	$6^{-\frac{1}{2}}$	$8^{-\frac{1}{2}}$	$9^{-\frac{1}{2}}$	$10^{-\frac{1}{2}}$	$11^{-\frac{1}{2}}$

mode I (p.122 livre I) extinction pour $p+q+r = 2n+1$ (voir p. 136).

pqr	110	200	211	220	310	222	321	400	411 330	420...
$\frac{d_{pqr}}{ao}$	$2^{-\frac{1}{2}}$	$4^{-\frac{1}{2}}$	$6^{-\frac{1}{2}}$	$8^{-\frac{1}{2}}$	$10^{-\frac{1}{2}}$	$12^{-\frac{1}{2}}$	$14^{-\frac{1}{2}}$	$16^{-\frac{1}{2}}$	$18^{-\frac{1}{2}}$	$20^{-\frac{1}{2}}$

mode F (p.121 livre I) extinction systématique: p, q, r, pas de même parité (voir p. 138).

pqr	111	200	220	311	222	400	331	420	422	511 333...
$\frac{d_{pqr}}{ao}$	$3^{-\frac{1}{2}}$	$4^{-\frac{1}{2}}$	$8^{-\frac{1}{2}}$	$11^{-\frac{1}{2}}$	$12^{-\frac{1}{2}}$	$16^{-\frac{1}{2}}$	$19^{-\frac{1}{2}}$	$20^{-\frac{1}{2}}$	$24^{-\frac{1}{2}}$	$27^{-\frac{1}{2}}$

On peut confondre facilement le diagramme Debye-Scherrer d'un réseau simple et d'un réseau centré. En effet les d_{pqr} se succèdent dans les deux cas suivant les mêmes rapports.

$$\frac{d_n}{a_o}(I) \Big/ \frac{d_n}{a_o}(P) = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Cependant le septième anneau fait apparaître un décalage

$$\frac{d_7}{d_1} = \frac{d_{220}}{d_{100}} = \frac{1}{\sqrt{8}}$$ pour le mode P, tandis que :

$$\frac{d_7}{d_1} = \frac{d_{321}}{d_{110}} = \frac{1}{\sqrt{7}}$$ pour le mode I, il faut donc que les diagrammes montrent nettement ce 7° anneau pour qu'on puisse distinguer les deux modes.

Par contre les diagrammes des réseaux cubiques faces centrées sont très caractéristiques.

Une fois caractérisé le mode de réseau, l'indexation des anneaux devient automatique. Il est alors possible de déterminer la constante du réseau $a_o = d_{100}$ par la méthode de Bradley (p. 194).

b) Indexation des anneaux de D.S. pour une espèce appartenant à l'un des 3 systèmes en axe principal (quadratique, hexagonal ou rhomboedrique)

Les diagrammes D.S. sont plus compliqués que les diagrammes cubiques. Mais il est encore possible de déterminer les indices pqr des anneaux en même temps que la valeur caractéristique de la valeur $\frac{c}{a}$ de la maille (1).

On utilise à cet effet les abaques de Hull et Davey dont il existe 4 exemplaires : pour le quadratique simple (P), pour le quadratique centré (I), pour l'hexagonal simple (H), pour le rhomboédrique (R). On ajoute quelquefois un abaque pour les structures hexagonales compactes (H.C.) : elle est utile pour les diagrammes des métaux hexagonaux.

Le principe de ces abaques est le suivant : le rapport entre deux distances réticulaires quelconques ($d_{pqr}/d_{p'q'r'}$) dépend seulement de la valeur de $\frac{c}{a}$, par conséquent les différences logarithmiques ($\log d_{pqr} - \log d_{p'q'r'}$) dépendent de $\frac{c}{a}$.

Pour construire les abaques, on a calculé une fois pour toutes $\log d_{pqr}$ en fonction de $\frac{c}{a}$ (en supposant $a = 1$). Les $\log d_{pqr}$ étant portées en abscisses, les valeurs $\frac{c}{a}$ en ordonnée, chaque famille de plans réticulaires est représentée par une courbe. Seuls les plans de la zone [001] (2), c'est-à-dire les plans (pqo) sont indépendants de $\frac{c}{a}$, le réseau de ces courbes constituant l'abaque du système considéré.

(1) Ou rhomboédrique.

(2) Ou de la zone [111] du rhomboèdre (c'est-à-dire les plans (pqr) avec $p + q + r = 0$), qui sont indépendants de α du rhomboèdre.

L'emploi de ces abaques est aisé : ayant calculé les d_{pqr} correspondants au diagramme D.S., on les porte sur une échelle logarithmique, on place cette échelle transparente sur l'abaque, parallèlement à l'axe horizontal (des log d_{pqr}), et on la déplace par translation jusqu'à ce que chacun des points marqués sur l'échelle coïncide avec une courbe de l'abaque (1).

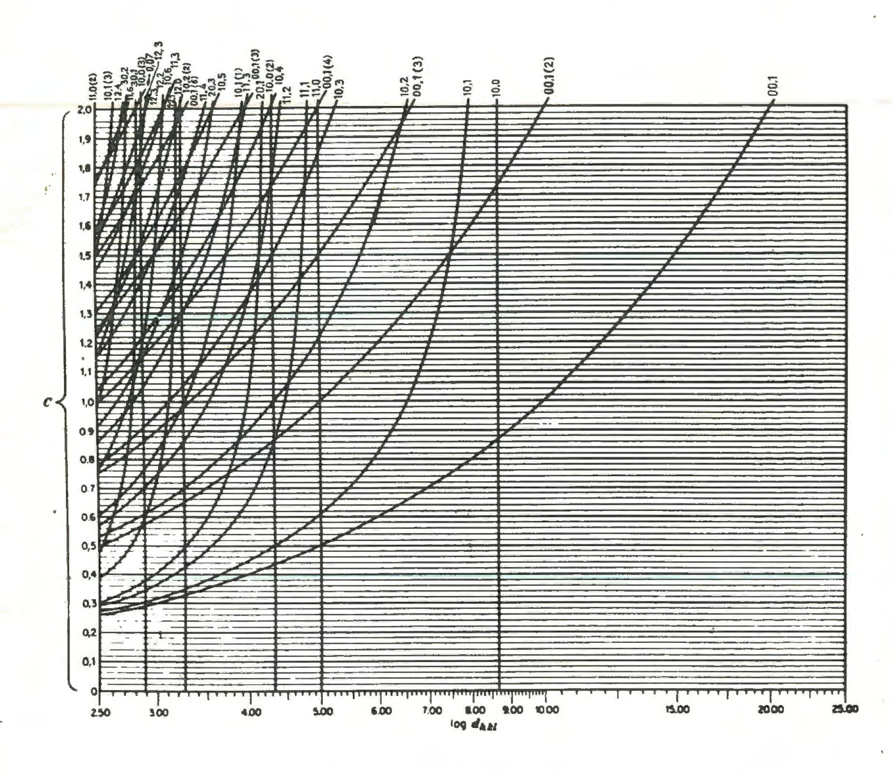


Fig. 74.- Abaques de Hull-Davey pour les cristaux de symétrie hexagonale.

Les notations pqr des anneaux sont celles qui correspondent aux courbes en coïncidence. De plus la valeur $\frac{c}{a}$ caractéristique de la poudre étudiée est donnée par l'ordonnée de l'échelle au moment de cette coïncidence.

L'indexation des anneaux étant faite, il est possible de calculer les valeurs a et c caractéristiques de la maille, à partir de l'une quelconque des mesures d_{pqr}.

(1) L'inverse n'est pas vrai : certaines réflexions peuvent être absentes, ou trop faibles pour être observées.

Les abaques de Hull constituent un procédé graphique bon pour une première approximation. Il est utile de déterminer avec précision les valeurs de a, de c et de c/a en se servant de toutes les d_{pqr} mesurées sur le diagramme et indexées avec certitude sur l'abaque. On se servira d'un procédé graphique d'extrapolation analogue à celui de Bradley (voir p. 194), ou d'une méthode des moindres carrés.

Pour les espèces minérales appartenant aux 3 derniers systèmes (orthorhombique, monoclinique, triclinique) on a proposé des systèmes d'abaques de plus en plus compliqués, mais la méthode devient difficile et ses résultats incertains.

C - DIAGRAMMES DE POUDRES EN RAYONNEMENT MONOCHROMATIQUE

La région centrale des diagrammes de Debye-Scherrer est généralement assombrie par un fond continu important. Les anneaux de D.S. ne sont pas assez fins pour que l'on puisse séparer deux anneaux dont les diamètres diffèrent de moins de ΔL = 0,3 mm (sur une chambre de 240 mm). Ils se détachent mal l'un de l'autre à cause de la portion de spectre continu que laisse passer le filtre : chaque anneau est un spectre de la radiation filtrée (fig. 75).

En utilisant un monochromateur à la place du collimateur filtrant, on supprime la part du fond continu qui est due à ce phénomène de dispersion des anneaux (1).

De plus le monochromateur à cristal courbe permet de focaliser les anneaux sur le film et de les rendre très fins, mais il faut alors un montage spécial. Le plus utilisé est celui de Seeman-Bohlin.

CHAMBRE DE SEEMAN-BOHLIN

La chambre de Seeman-Bohlin est une chambre cylindrique, disposée de façon que le foyer F du monochromateur soit placé au niveau de l'émulsion du film qui la tapisse intérieurement.

L'échantillon E est une plaquette de poudre comprimée et agglomérée tenue sur un porte échantillon placé au niveau du film

(1) Une part du fond continu est due à la diffusion de l'air sur le trajet du faisceau principal. On la supprime complètement en faisant le vide dans la chambre (ou plutôt en plaçant la chambre dans une cloche à vide).

cylindrique sur le faisceau incident (1). Cette disposition est telle que tout point du film est par rapport à l'échantillon E sur l'arc capable de l'angle δ de convergence du faisceau au foyer.

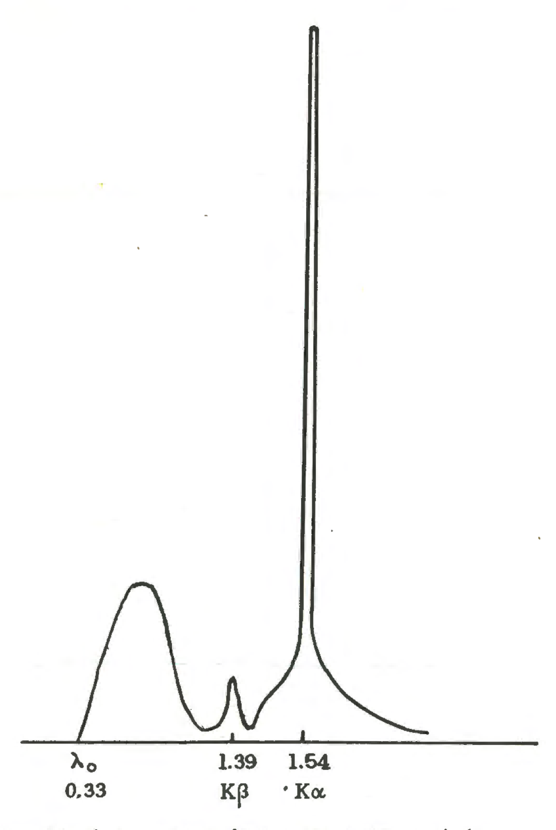


Fig. 75.- Spectre filtré du cuivre (filtre Ni 0,02 mm) (fonctionnement 35 kV).

Les rayons diffractés par l'échantillon, quelle que soit leur direction, seront focalisés sur le film. Les anneaux de diffraction sont donc très déliés, peuvent être l'objet de pointés précis, et être séparés aisément, même s'ils sont presque superposés (2).

L'inconvénient de la chambre de Seeman-Bohlin est que l'on ne peut obtenir qu'une partie du diagramme de poudre, ne couvrant

(1) Le porte échantillon peut tourner dans son plan, cette rotation servant au même but que la rotation du bâtonnet dans la chambre D.S.

(2) Le monochromateur ne séparant pas (sauf précaution spéciale) le doublet $\alpha_1 - \alpha_2$ des raies Kα, celles-ci seront visibles, dès les petits angles.

Fig. 76.- Positions de la chambre de Seemann-Bohlin.

1. Symétrique, diffraction directe;
2. Symétrique, diffraction en retour;

E. Echantillon - F. Foyer (focalisation) - S. Source (anticathode)

Fig. 76.- Positions de la chambre de Seemann-Bohlin.
3 et 4. Dissymétrique.
E. Echantillon - F. Foyer (focalisation) - S. Source (anticathode)

qu'un domaine d'environ $\frac{\pi}{8}$ en valeurs de θ : l'obliquité des rayons rend ensuite la précision des pointés assez illusoire (1).

Aussi sera-t-on obligé pour avoir le diagramme complet de faire 4 clichés : l'un avec la disposition par "transmission symétrique" (fig. 76 a) pour avoir les premiers anneaux (de $\theta = 0$ à $\theta = 22°$); l'autre par "réflexion symétrique" (fig. 76 b) pour avoir les derniers anneaux (de $\theta = 68°$ à $\theta = 90°$); un troisième et un quatrième par transmission et réflexion dissymétriques (fig. 76 c et d).

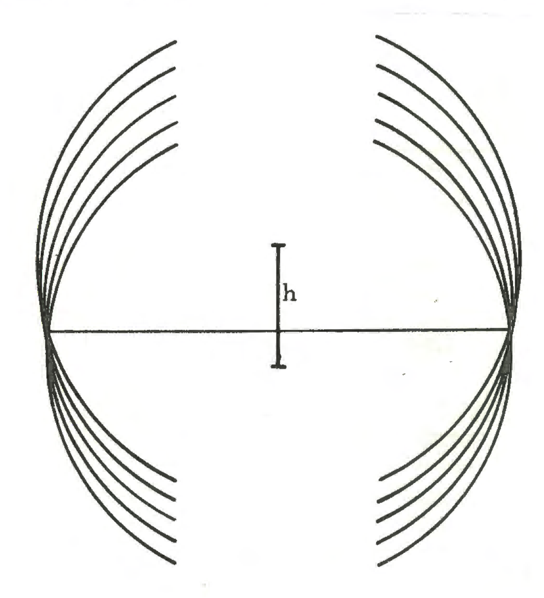


Fig. 77.- Déplacement vers l'origine d'un anneau dû à un foyer de hauteur h (représentée au centre de la figure)

Alors que les angles 2θ sont lus directement en mesurant le diamètre d'un anneau dans les 2 dispositifs symétriques, dans les dispositifs dissymétriques, on ne pourra le faire que par référence à un diagramme-standard, celui de l'aluminium par exemple. A cet effet l'échantillon sera intimement mélangé avec un peu d'aluminium en poudre, ou bien fixé sur une mince feuille d'aluminium.

Un autre inconvénient provient de la forme du faisceau réfléchi sur le monochromateur. Les génératrices du cylindre de courbure du cristal du monochromateur sont parallèles aux génératrices du cylindre de la chambre, et pour utiliser le monochromateur avec

---

(1) A cause de cette obliquité, les films employés seront obligatoirement des films monocouches. Les dimensions de la chambre (180, 240 ou 360 mm) sont celles de la couche d'émulsion (couche interne).

ses meilleures possibilités, la forme du foyer émetteur de rayons X sur l'anticathode du tube doit être celle d'un segment de droite parallèle à ces génératrices. L'image de focalisation en I est donc une droite de hauteur h parallèle aux génératrices, les anneaux de diffraction émanent de chaque point de la source linéaire. Par suite la "raie" de Seeman-Bohlin, qu'ils forment par superposition, présente un maximum déplacé légèrement vers la concavité des anneaux, d'où une erreur qui est fonction de la "hauteur de la source" (h). Cette erreur est nulle pour $\theta = 45°$, elle donne des valeurs un peu trop fortes aux θ mesurés (trop faibles aux d_{pqr}), pour $0° < \theta < 45°$, et dans le sens inverse pour $45° < \theta < 90°$. Cette erreur peut être facilement corrigée (1).

La chambre de Seeman-Bohlin sera utilisée comme chambre de précision pour la mesure exacte des dimensions de maille cristallines (dispositif par réflexion symétrique), pour la mesure des grandes distances réticulaires - θ faibles - (dispositif par transmission symétrique), que l'on rencontre en particulier dans certaines substances organiques complexes.

D - LA MESURE DES INTENSITÉS DES ANNEAUX

Lorsqu'il s'agit simplement d'un diagramme d'identification, il n'est pas utile de mesurer avec précision les intensités des anneaux de D.S., on se contente d'une estimation qualitative (par exemple: ii et i pour les anneaux intenses, f et ff pour les anneaux faibles, mi, m, mf, pour les anneaux moyens, ou bien on emploie une échelle arbitraire d'intensités, indiquées par les nombres de 1 à 10).

Mais lorsqu'on veut obtenir des renseignements sur la structure cristalline de la poudre, ou, dans des cas plus fréquents, lorsqu'on veut doser un mélange ou une solution solide, on a besoin d'une mesure précise des $|F(pqr)|^2$.

Ceci ne va pas sans difficulté sur un diagramme photographique; car les densités de noircissement ne sont proportionnelles aux intensités que dans le domaine de la "réponse rectiligne" de l'émulsion employée. Il faudra donc faire plusieurs clichés successifs, avec des temps de pose différents, pour pouvoir analyser, sur les uns, les anneaux intenses, sur les autres, les anneaux faibles. Tous ces clichés devront être développés en même temps, dans les mêmes bains, pour être comparables.

(1) En utilisant un double monochromateur (2 monochromateurs croisés) on restitue à l'image de la source une forme ponctuelle, c'est-à-dire que l'on réduit à zéro la hauteur de la source : le montage de A.J. Rose (placé dans une cloche à vide) réalise actuellement les meilleurs diagrammes de poudre.

La mesure des clichés sera faite sur un microphotomètre dont la courbe d'étalonnage doit être soigneusement vérifiée au moyen d'une échelle étalon de noircissements photographiée sur la même émulsion et développée en même temps et dans les mêmes bains que le diagramme.

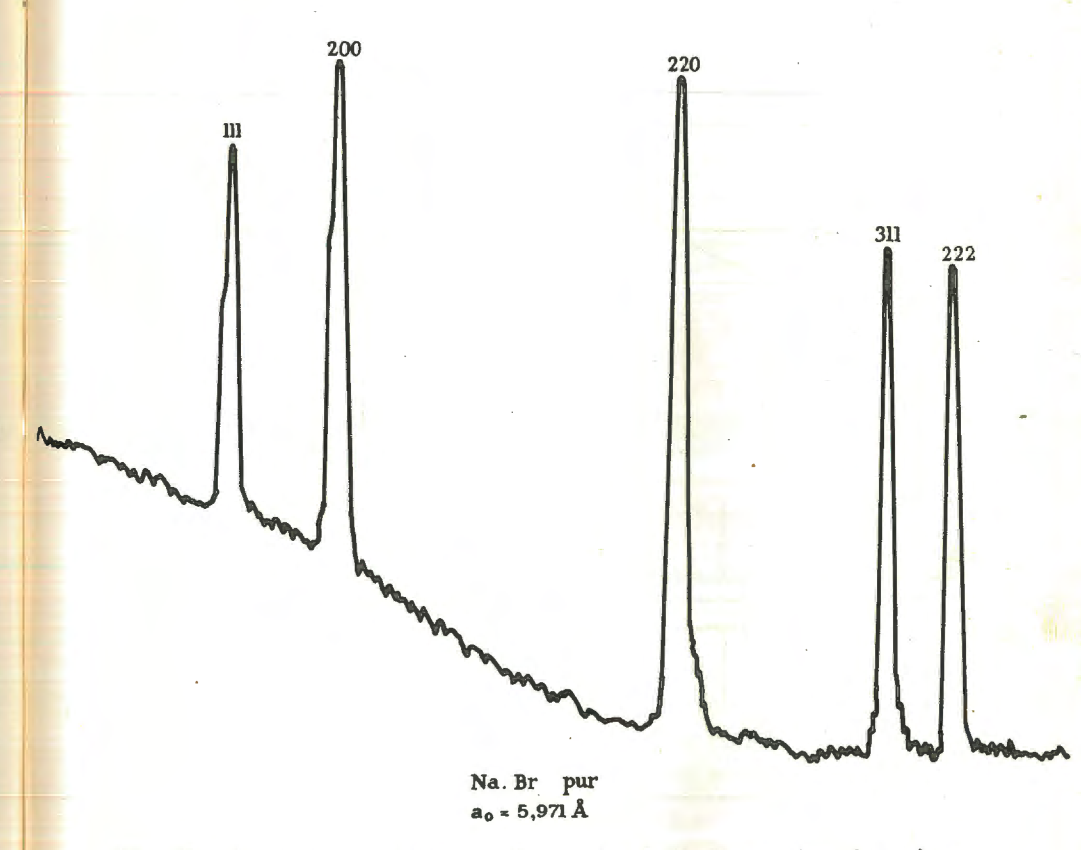


Fig. 78.- Enregistrement des premières raies de Na Br au microphotomètre

On rapportera l'intensité d'un anneau à la <u>surface</u> du profil photométrique corrigé suivant cette courbe d'étalonnage. La surface doit être mesurée entre le profil et le niveau du "fond continu" qu'il est quelquefois difficile de préciser.

Toutes ces difficultés font qu'aujourd'hui on n'emploie guère le procédé photographique pour mesurer les intensités. On utilise de préférence le diffractomètre.

E - LE DIFFRACTOMÈTRE

Les mesures d'intensité des anneaux de diffraction sont effectuées à l'aide d'un compteur Geiger-Muller, ou d'un compteur à scintillations.

La source de rayons X est un tube à grand foyer linéaire (segment de droite); des fentes Soller et des fenêtres définissent le faisceau incident à la sortie du tube et à l'entrée du compteur.

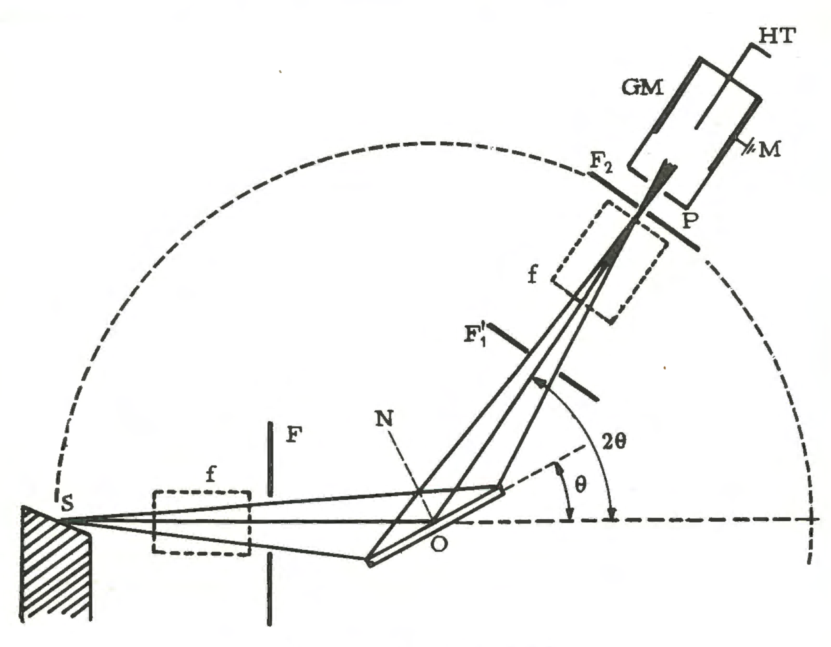


Fig. 79.- Le diffractomètre

S. Source (anticathode)
f. Fentes de Soller
F F_1 F_2. Fenêtres
O. Echantillon (poudre étalée sur une plaque)
G.M. Compteur de Geiger Muller
en pointillé, le cercle de focalisation

L'échantillon est une poudre agglomérée en couche mince sur une plaque de substance amorphe (verre de préférence). Celle-ci tourne d'un mouvement uniforme grâce à un moteur synchrone autour d'un axe O de son plan, parallèle à la source linéaire. Le compteur G.M. tourne également autour du même axe; mais à une vitesse rigoureusement deux fois plus grande (1). De cette façon,

(1) Il est entraîné par un engrenage précis et par le même moteur que la plaque de l'échantillon.

si θ est l'angle d'incidence des rayons X sur la plaque, 2θ est l'angle mesuré par le déplacement du compteur. Pour n'importe quel angle de réflexion la position de l'échantillon est symétrique par rapport aux rayons incidents et réfléchis. On démontre que, si l'épaisseur e de l'échantillon est suffisante pour qu'on puisse considérer que l'intensité est entièrement absorbée par l'épaisseur 2e, l'absorption est constante quel que soit l'angle θ. C'est là un avantage précieux que ne possède pas, ni le bâtonnet dans la chambre de Debye-Scherrer, ni la plaque dans la chambre de Seeman-Bohlin.

Les rayons réfléchis sur l'échantillon donnent de la source S une image focalisée sur le cercle de centre O, passant par S (focalisation de Bragg) : la fente d'entrée F_2 du compteur G.M. se déplace sur ce cercle.

Avec les compteurs actuellement employés, le comptage des coups (ou des scintillations) est proportionnel à l'intensité des rayons diffractés. Ce comptage est inscrit sur un papier dont la vitesse de déroulement est rigoureusement réglée par la vitesse de rotation du compteur : chaque "anneau" de diffraction se traduit par un "crochet" dont la surface est proportionnelle à l'intensité de la réflexion (1). Ces crochets ont d'ailleurs une forme symétrique.

Il est indispensable, pour pouvoir comparer les intensités des anneaux (qui s'inscrivent successivement), que le régime du générateur de rayons X soit maintenu rigoureusement constant.

Les avantages du diffractomètre sont :

1°) De donner, sans calcul de correction, les valeurs des intensités I pqr.

2°) Ces valeurs peuvent être lues en même temps qu'elles s'inscrivent.

3°) On peut se contenter d'étudier un domaine caractéristique du diagramme de diffraction.

4°) De plus en faisant varier la vitesse ω de rotation, on obtient l'équivalent de photogrammes pris sous différents temps de pose.

5°) De même, en augmentant la vitesse de déroulement du papier, on réalise l'équivalent du changement d'une chambre photographique par une chambre de plus grand rayon.

En pratique le pouvoir séparateur des courbes inscrites dans ces dernières conditions est bien meilleur que celui que l'on obtient

(1) On mesure la surface au-dessus du fond continu.

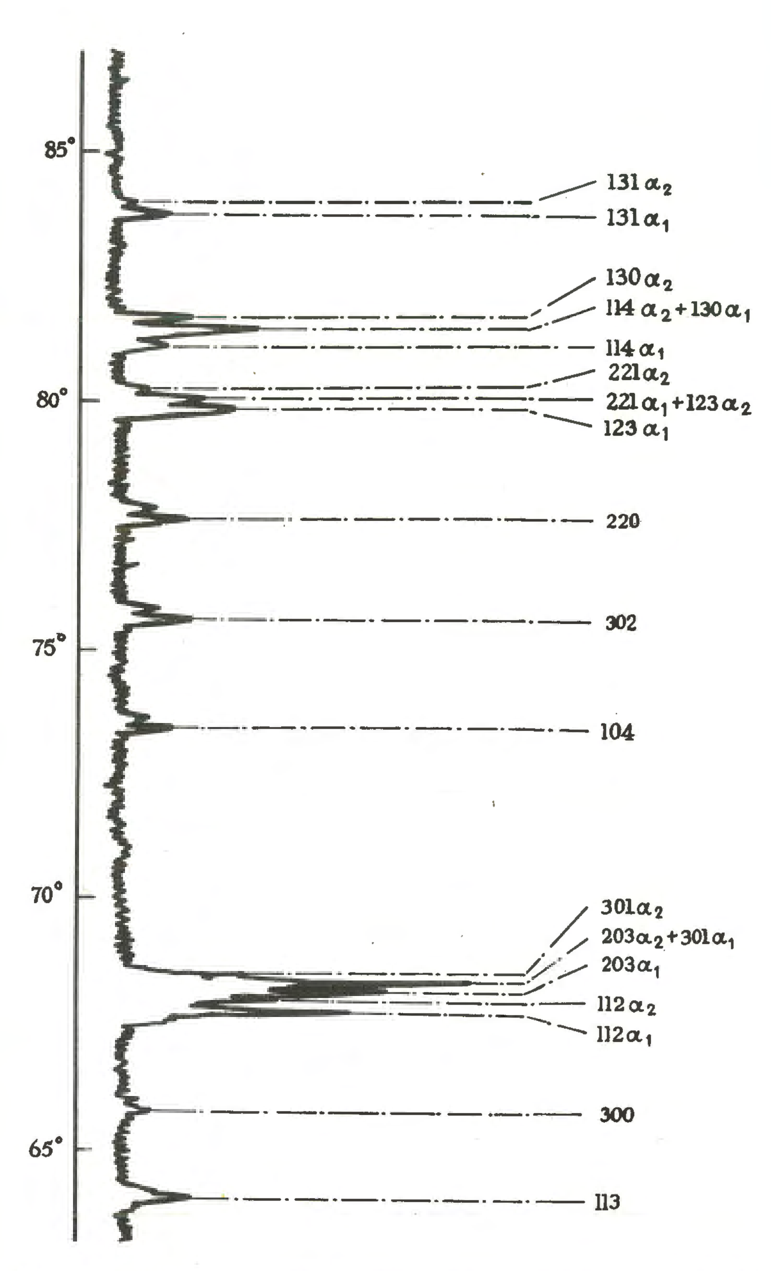


Fig. 80.- Diffractogramme de quartz : portion entre 2θ = 65° et 85°

Les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ sont nettement séparées.
Vers 2θ = 68°, un groupe de raies peut être analysé.
Le microphotomètre ne permet pas une analyse aussi fine.

sur Seeman-Bohlin : il est de l'ordre de 5 minutes sur la valeur θ (1).

La précision de la mesure de l'angle θ (et par suite de la valeur calculée de la distance réticulaire) nécessite un grand soin dans la mise en place de l'échantillon. L'axe de rotation de l'échantillon doit passer par le niveau équivalent au niveau O de la poudre. La position de celui-ci est à la surface de l'échantillon si celui-ci est très absorbant, plus ou moins profond si l'échantillon est peu absorbant. Ces profondeurs se mesurent évidemment en dixièmes de mm.

L'inconvénient du diffractomètre est que l'on ne peut pas approcher de très près l'angle θ = 0° (réflexion tangente sur l'échantillon), et encore moins l'angle θ = 90° (le compteur vient buter sur le tube à rayons X). En cela la chambre de Seeman-Bohlin garde son avantage.

(1) Le pointé d'une "bonne" raie peut être fait avec une précision bien meilleure de l'ordre de la demi-minute.

CHAPITRE II

STRUCTURES ET TEXTURES PAR LES DIAGRAMMES DE POUDRES

1 - CALCUL DE $|F(pqr)_o|^2$

Les mesures de I(pqr) au diffractomètre permettent de calculer les facteurs de structures correspondants.

$$|F(pqr)_o|^2 = \frac{I(pqr)}{A.L.P.n}$$

A est le coefficient d'absorption que l'on considère comme constant et dont on peut ne pas tenir compte.

P est le coefficient de polarisation (1).

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

θ = angle de Bragg lu sur le diagramme.

L est le coefficient cinématique ou coefficient de Lorentz. Il résulte du mouvement virtuel du noeud réciproque qui décrit autour de I une sphère (voir p. 122) et non plus un cercle.

$$L = \frac{1}{\sin^2\theta \quad \cos\theta}$$

---

(1) Si le diffractomètre est muni d'un monochromateur, on emploiera l'expression :

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\alpha} .$$ α = angle d'incidence sur le monochromateur

En effet les rayons réfléchis sur le monochromateur sont partiellement polarisés.

n est le nombre de plans équivalents qui correspondent à la même distance réticulaire : ainsi dans le cube, il y a 3 plans équivalents (100) (010) (001), (n = 3 pour les anneaux tels que 001 002...00r), 6 plans équivalents (110) (101) (011) $(1\bar{1}0)$ $(10\bar{1})$ $(01\bar{1})$: (n = 6 pour les anneaux tels que 011 022, etc.), 4 plans équivalents (111) $(\bar{1}11)$ $(1\bar{1}1)$ $(11\bar{1})$, (n = 4 pour les anneaux 111 222, etc...) et ainsi de suite (voir livre I).

2 - FONCTION DE PATTERSON D'UNE POUDRE CRISTALLINE

On peut assimiler une poudre cristalline à un monocristal tournant autour de son centre. A cette structure tournante, correspondrait, dans l'espace réciproque, une série de sphères concentriques de rayon N_{pqr} et d'amplitude $\frac{F(pqr)}{4\pi N_{pqr}^2}$ (densité à la surface de la sphère).

Considérons maintenant les mêmes sphères portant les carrés des modules : leurs densités superficielles sont : $\frac{n\,|F(pqr)|^2}{4\pi N_{pqr}^2}$; elles représentent la fonction de <u>distribution radiale des intensités</u> dans l'espace réciproque.

La transformée de Fourier de cette fonction dans l'espace réel a la signification d'une fonction de Patterson sphérique définie par sa fonction radiale p (r) :

$$p(r) = \sum_{0}^{\infty} |F'(pqr)_0|^2 \frac{\sin 2\pi r N_{pqr}}{2\pi r N_{pqr}} \quad (1)$$

p (r) est encore appelée <u>fonction de partition des densités électroniques</u> dans la poudre. On comprendra mieux sa signification en considérant les valeurs $\hat{F}(pqr)$ qui correspondent (voir p. 78) à la distribution des atomes supposés ponctuels dans la structure.

$$\pi(r) = \sum_{0}^{\infty} |\hat{F}'(pqr)_0|^2 \frac{\sin 2\pi r N_{pqr}}{2\pi r N_{pqr}}$$

représente l'équivalent de la distribution des pseudoatomes ponctuels de la fonction de Patterson (voir p. 84).

π (r) est engendrée par la distribution de Patterson de la structure, tournant autour de son origine Ω : elle est donc formée d'une série de sphères emboitées. Le rayon r de chaque sphère repré-

(1) La formule de la transformation de Fourier en coordonnées sphériques est en effet :

$$F(R) = 4\pi \int_0^\infty r^2 f(r) \frac{\sin 2\pi r R}{2\pi r R} dr.$$

sente une distance interatomique dans le cristal et sa densité la valeur $\frac{m_i\, m_j}{4\pi r^2}$. π (r) est donc la <u>fonction de partition des atomes</u> dans la structure. On voit la relation qu'il y a entre cette fonction de partition des atomes et la distribution de Patterson : la distribution de Patterson d'un cristal est une fonction de partition des atomes où les vecteurs distances-interatomiques sont inscrits en grandeurs <u>et en directions</u>; la fonction de partition d'une poudre est une distribution de Patterson où il manque la détermination des directions des vecteurs interatomiques.

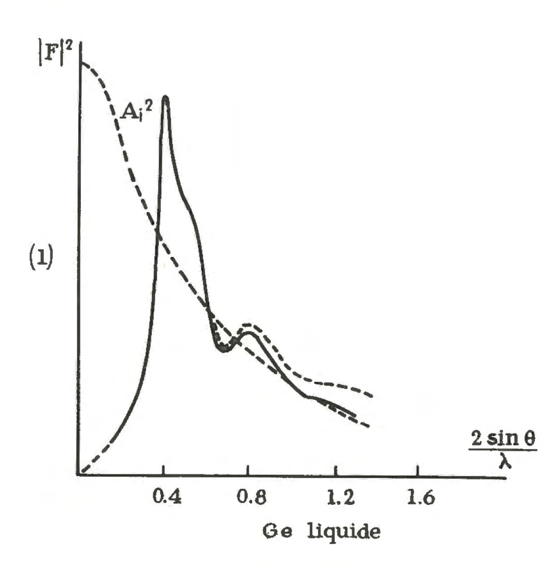
Cette fonction de distribution radiale contient toutes les informations que la poudre est susceptible de nous fournir pour établir la structure du cristal. On conçoit la difficulté qu'il y aurait à établir une structure à partir de ces données, si cette structure n'était pas extrêmement simple. Cependant, même pour une structure complexe, elle peut servir à mesurer la valeur moyenne des plus petites distances atomiques les plus souvent répétées (cas des distances c-c dans les structures organiques par exemple).

3 - "STRUCTURE" DES LIQUIDES ET DES CORPS AMORPHES (verres, plastiques)

Ce que nous venons de dire pour les poudres s'applique à la "structure" des liquides et des corps amorphes. Le mot structure ne peut pas s'entendre ici dans le même sens que pour un cristal, puisqu'il n'y a plus d'ordre dans un corps amorphe et que pour les liquides les atomes y sont en perpétuel déplacement. Mais cependant, même dans un liquide, les atomes sont liés par des forces de cohésion et il en résulte que certaines distances interatomiques sont plus fréquentes que d'autres.

On appelle <u>fonction de partition des atomes</u> la fonction de fréquence π(r) des distances interatomiques. C'est cette fonction qui caractérise la "structure" d'un liquide ou d'un corps amorphe. La seule différence entre les fonctions de partition des poudres cristallines et des corps amorphes est que, pour les premières c'est une fonction discontinue (une "distribution" radiale), pour les secondes une fonction continue. En somme la fonction de partition des atomes dans un liquide est l'équivalent d'une fonction de Patterson ponctualisée.

Les liquides et corps amorphes ne donnent pas de diagrammes de diffraction (d'anneaux de D.S.) mais un diagramme continu de diffusion (halos). On obtient ces diagrammes soit dans une chambre de Debye-Scherrer en remplaçant le bâtonnet par une "goutte pendante", ou un filet liquide, soit dans une chambre de Seeman-



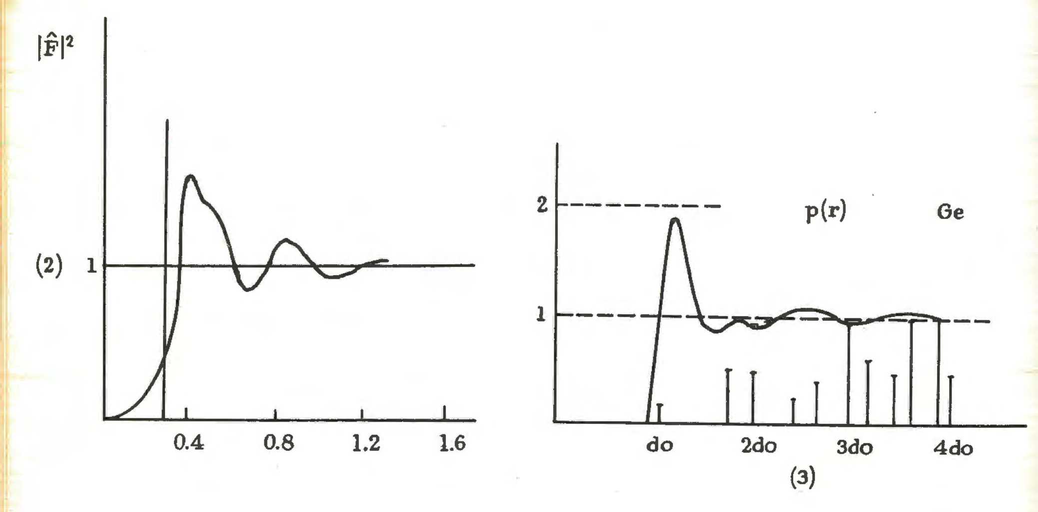


Fig. 81

1. Le diffractogramme de diffusion d'un liquide $|F(R)|^2$ corrigé de l'effet Compton (trait plein), avec l'effet Compton (ponctuation). En pointillé, courbe A_i^2 rapportée sur la courbe expérimentale.
2. Courbe $|\hat{F}(R)|^2$ correspondante.
3. Fonction de partition $\pi(r)$ des atomes dans le liquide et fonction de partition des atomes dans la poudre cristalline : d_o distance minima de deux atomes de Ge dans le germanium cristal) (les hauteurs des barres sont proportionnelles au nombre de voisins).

Bohlin en remplaçant la couche de poudre par une nappe liquide enfermée entre deux lames fines de mica, soit avec le diffractomètre (1). Dans ce cas il est intéressant d'utiliser un diffractomètre dont l'axe de rotation est horizontal : la nappe liquide reste immobile et horizontale; dans le plan vertical, le compteur se déplace d'un angle θ pendant que le tube lui-même se déplace en sens inverse de l'angle $-\theta$ (on conserve ainsi les avantages de la symétrie du montage). Les "diffractogrammes" fournis par le diffractomètre permettent de mesurer les intensités, mais ces intensités "de diffusion" sont dues à la fois aux phénomènes de diffraction par les atomes et à la diffusion incohérente, principalement la diffusion de Compton (2). Il faut donc retrancher de l'intensité I(R) mesurée, l'intensité de l'effet Compton (voir p. 13).

On transforme ensuite I(R) en $|F(R)|^2$ en appliquant le facteur $\frac{1}{LP}$ (voir p. 211) puis en $|\hat{F}(R)|^2$ en divisant par $\sum A_j^2$ (voir p. 78).
On effectue ensuite le calcul :

$$\pi(r) = 4\pi \int R^2 \, |\hat{F}(R)|^2 \, \frac{\sin 2\pi r R}{2\pi r R} \, dR .$$

Il est intéressant de comparer la fonction de partition $\pi(r)$ d'un liquide avec celle du cristal correspondant. Les premiers maxima de $\pi(r)$ correspondent à peu de chose près aux distances interatomiques principales du cristal : on dit facilement que l'or liquide a une "structure" cubique faces centrées, que l'eau a une "structure" tridymite. On pourra comparer les structures de deux liquides, la variation de la structure du liquide en fonction de la température (intéressantes pour les liquides "liés" comme l'eau et les solutions aqueuses), ou encore au voisinage du point de fusion. Ces études servent de base aux théories physico-chimiques sur les phases liquides.

Elles ont éclairé aussi nos connaissances sur la nature des verres. Ceux-ci se forment chaque fois qu'un "squelette" cohérent à 3 dimensions (voir livre I) peut s'organiser : le squelette du verre de silice est formé comme dans les espèces cristallines de silice de "tétraèdres Si O_4", le silicium lié tétraédriquement à 4 oxygènes, l'oxygène à 2 silicium, mais ce squelette est désordonné.

4 - DIMENSIONS ET FORMES DES GRAINS

Lorsque l'on analyse par la méthode des poudres un précipité dont on peut faire varier l'état de dispersion (la finesse du grain), ou un corps pulvérulent que l'on broie dans un "moulin à colloïdes",

---

(1) De toutes façons, le rayonnement utilisé doit être aussi monochromatique que possible.

(2) Dans le diagramme de poudre, la diffusion de Compton contribue "au fond continu.

on constate que, plus les grains sont fins, moins les anneaux de Debye-Scherrer sont nets : ils s'élargissent en même temps que leur intensité décroît (la surface du "crochet" restant la même). A la limite ils apparaissent fondus les uns dans les autres, en halos concentriques assez semblables à ceux d'un diagramme de corps amorphe : la poudre est alors réduite à l'état colloïdal.

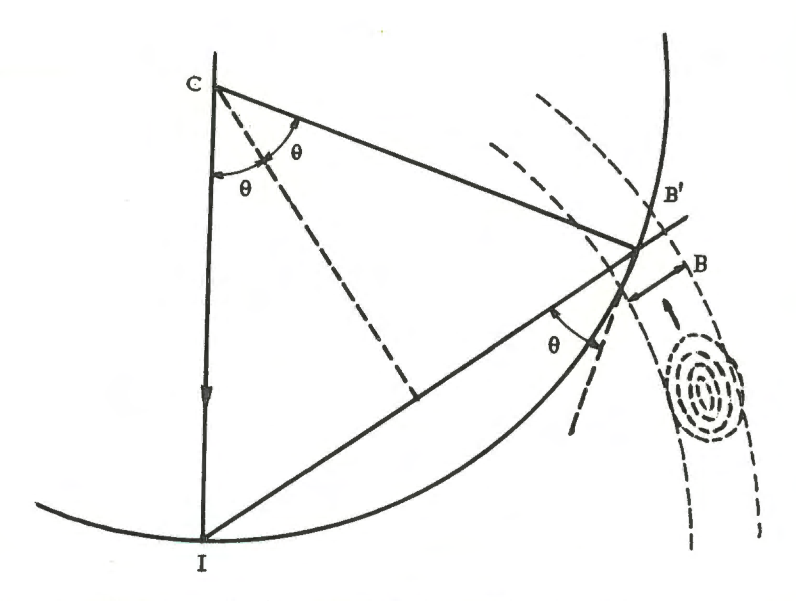


Fig. 82.- Relation entre B' (épaisseur d'un anneau mesuré dans la chambre de Debye) et B l'épaisseur de la couche sphérique correspondante dans le domaine réciproque. La couche sphérique est elle-même engendrée par rotation d'une tache pqr autour de I.

Il y a une relation entre la dimension des grains et l'élargissement des anneaux. Cette relation a été donnée par Scherrer :

$$L_{pqr} = \frac{\lambda}{d_{pqr}} \frac{1}{B \cos \theta_{pqr}} = \frac{2 \sin \theta_{pqr}}{B \cos \theta_{pqr}} = \frac{2}{B} \operatorname{tg} \theta_{pqr} .$$

L_{pqr} est la <u>dimension moyenne</u> des grains, <u>mesurée perpendiculairement aux plans cristallographiques</u> (pqr). Elle s'exprime en Ångstroms.

B représente la largeur de l'anneau, définie ou bien comme la largeur du crochet à mi-hauteur, ou comme la largeur intégrée de Laüe : $B = \dfrac{\text{Surface du crochet}}{|F(X)|^2_{max}}$. Les deux mesures donnent des résultats à peu près équivalents.

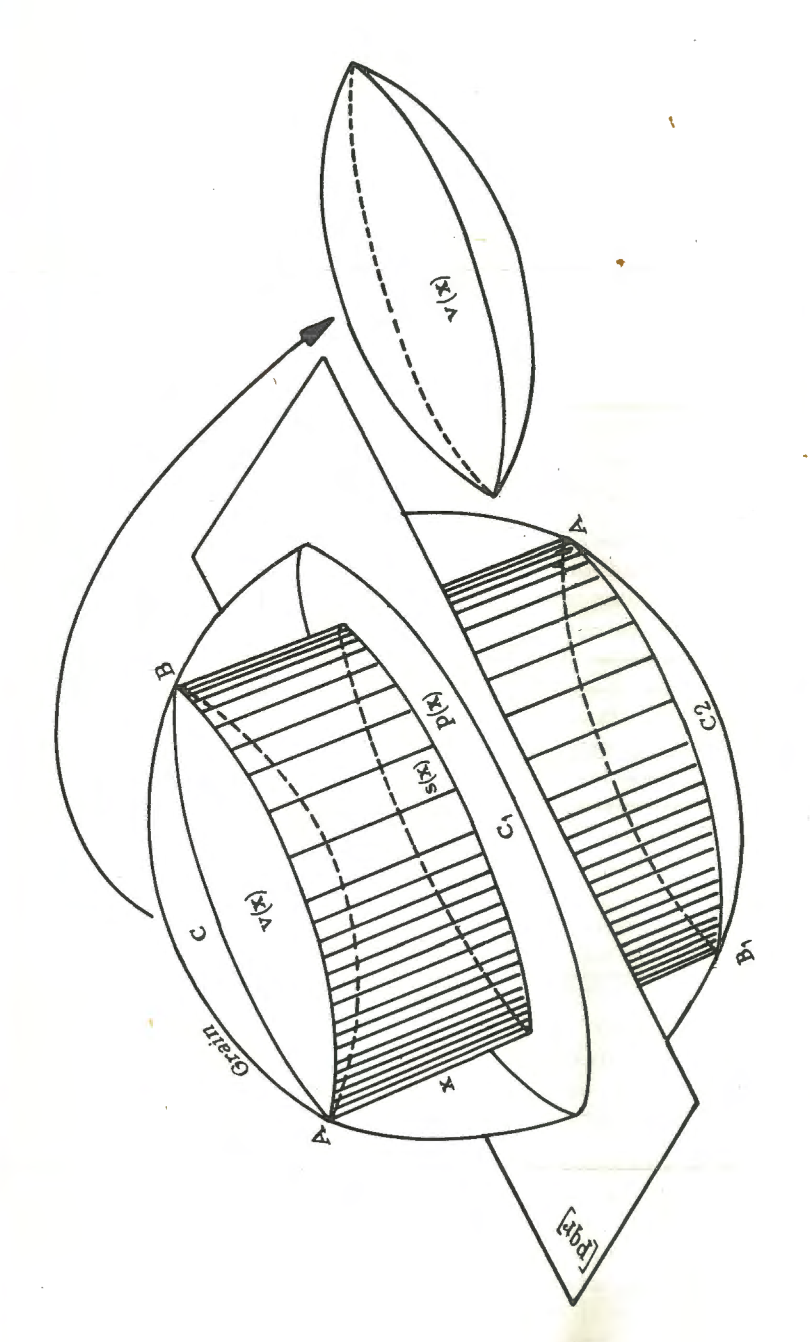


Fig. 83.- Définition de la fréquence v(x) de la dimension x normale aux plans (pqr) d'un grain cristallin.

Fréquence cumulative : s (x)
Fréquence propre : p (x)

La mesure de B est ramenée aux dimensions de l'espace réciproque : on la divise par l'échelle $R_o\lambda$ (voir p. 101) avant de la porter dans la formule de Scherrer.

La raison pour laquelle le produit B cos θ_{pqr} figure au dénominateur est la suivante :

En mesurant la largeur B sur le film d'une chambre Debye-Scherrer ou sur un diffractogramme, on ne mesure pas "l'épaisseur" réelle de la sphère pqr dans l'espace réciproque, mais l'intersection de cette couche sphérique avec la sphère d'Ewald. Cette épaisseur réelle est donnée par le produit de la largeur mesurée par le cos de l'angle que fait le vecteur $\vec{R}_{pqr}$ avec le rayon diffracté CP (fig. 82).

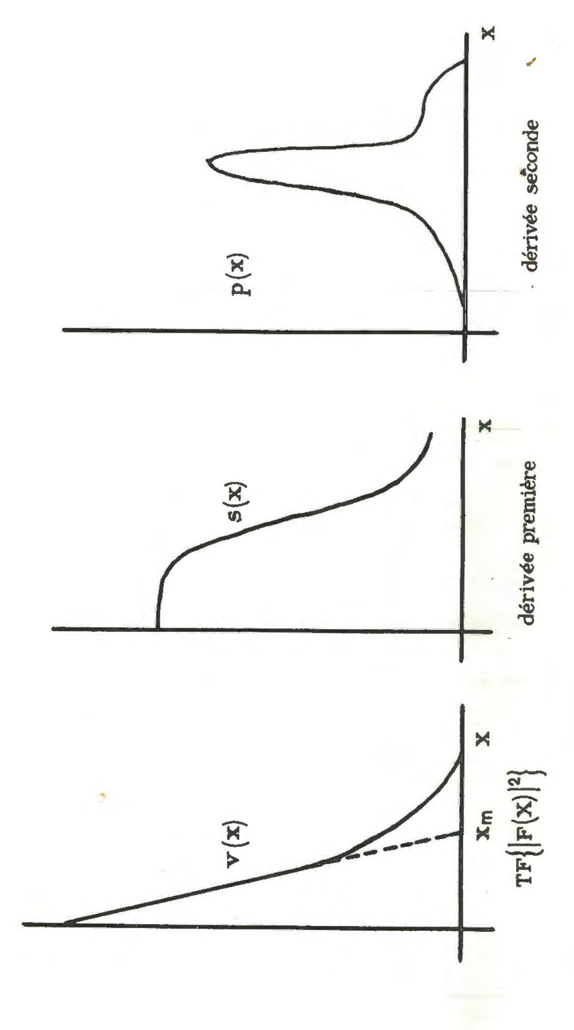
Lorsqu'on constate que l'élargissement n'est pas le même sur tous les anneaux, cela signifie que les dimensions moyennes des grains ne sont pas les mêmes dans toutes les directions cristallographiques : on accède ainsi à la forme moyenne des grains.

Bertaut, en France, a affiné cette méthode : il a montré que l'on pouvait, en étudiant la forme du "crochet pqr" (le profil transversal $|F(X)|^2$ d'un anneau) déduire la fonction de répartition statistique des dimensions des grains, perpendiculairement au plan (pqr). La Transformée de Fourier de la fonction $|F(X)|^2$ cos θ_{pqr} est une fonction de forme pointue v(x) qui représente, au sens est une fonction de forme pointue v(x) qui représente, au sens cristallographique, la <u>fréquence</u> de la dimension $\vec{x}$ perpendiculaire aux plans (pqr), dans les grains de l'échantillon : en supposant que tous les grains soient égaux et de même forme, cela représente le volume que l'on laisse au grain lorsqu'on le découpe par une surface interne obtenue par translation $\vec{x}$ de la surface externe du grain - ou encore le volume qui reste de part et d'autre des bases du cylindre, constitué par tous les vecteurs $\vec{x}$, qui s'appuient sur la surface du grain par leurs deux extrémités : pour x = o, l'ordonnée v(o) représente le volume moyen des grains (fig. 83 et 83 bis).

La dérivée de cette courbe, changée de signe, représente la <u>fréquence cumulative s(x)</u>, au sens statistique, de la dimension x dans le grain. C'est, en supposant tous les grains identiques, l'aire de la section droite du cylindre précédent.

La dérivée à l'origine de v(x) (pente de la tangente à l'origine) représente donc s(o), aire maxima des plans (pqr) dans le grain. Elle coupe l'axe des x en un point d'abscisse x_m qui représente la hauteur d'un cylindre s(o) enveloppant le grain, et possédant le même volume que le grain.

La dérivée seconde de v(x) (ou la dérivée première de <u>s(x), changée de signe</u>) représente la fréquence propre de la dimension x, perpendiculairement aux plans (pqr). C'est p(x) valeur du périmètre du cylindre.



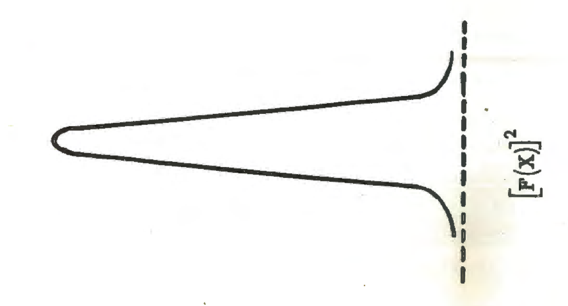


Fig. 83 bis. - Profil transversal d'un anneau $|F(X)|^2$
Fréquences v (x), s (x), p (x) d'après Bertaut

On peut donc tirer en théorie beaucoup de renseignements sur les formes et la fréquence des dimensions des grains. Il serait cependant imprudent de penser que l'on peut atteindre une telle précision. Cette solution serait parfaite :

1°) Si l'image de la source des rayons X était ponctuelle.

2°) Si la fente exploratrice (entrée du compteur) était ponctuelle.

3°) Si enfin le rayonnement était rigoureusement monochromatique (même avec un monochromateur qui élimine $K\alpha_2$, il faudrait tenir compte de l'épaisseur $\Delta\lambda$ de la raie $K\alpha_1$: elle n'est pas négligeable).

On peut tenir compte de tous ces défauts et les corriger.

4°) Mais il est très difficile de tenir compte des erreurs qui proviennent de la cristallinité forcément imparfaite des grains aussi petits : L'influence extrêmement grande des phénomènes superficiels, prépondérants dans les très petits grains, entraîne des déformations de plans et des variations de d_{pqr} qui se traduisent eux aussi par l'élargissement des anneaux de diffraction.

5 - ORIENTATION DES GRAINS

Les diagrammes de Debye-Scherrer de fils métalliques non "recuits" présentent un aspect particulier : les anneaux D.S. ne présentent pas partout la même intensité mais des épaississements en forme d'arcs qui sont dus à une orientation préférentielle des cristallites par rapport à l'axe d'étirement du fil. Le même phénomène se présente dans les tôles laminées, les pièces embouties, certaines poudres de cristallites allongés ou aplatis : par exemple dans les dépôts argileux. Il est intéressant d'étudier ce phénomène dont dépendent les propriétés mécaniques et physiques du matériel étudié.

Mais les diagrammes de Debye-Scherrer ne donnent que les inclinaisons préférentielles des divers plans réticulaires par rapport à l'axe d'étirement. On complètera ces données par des diagrammes de De Jong (rétigrammes) qui permettent de déterminer les azimuths des directions préférentielles des plans réticulaires (Rimsky).

Le résultat de cette étude sera porté sur une sphère représentée en projection stéréographique. La direction de l'axe d'allongement ou d'aplatissement est prise comme ligne des pôles, une autre direction (par exemple la direction de cylindrage pour une tôle) définit l'origine des azimuths. On suppose que le centre de

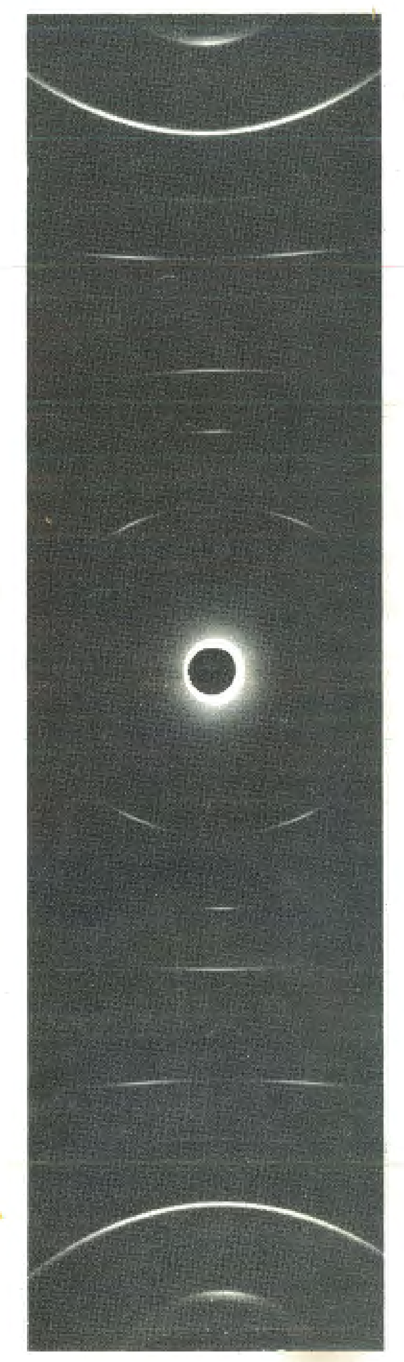


Fig. 84. - Diagramme D-S d'un fil de tungstène étiré.

la sphère est placé sur le point I, origine du réseau réciproque; chaque direction de plan est représentée par la trace de sa normale sur la sphère. L'inclinaison de la normale par rapport à la ligne des pôles est lue sur le diagramme de Debye-Scherrer, son azimuth sur le diagramme de De Jong. On porte alors sur les points correspondants de la sphère les intensités déterminées sur le diagramme. On obtient ainsi une figure tracée en courbes d'égales intensités qui représente les fréquences du plan réticulaire étudié pour toutes les orientations. Cette figure est représentée en projection stéréographique sur le plan équatorial c'est la figure de pôles de l'échantillon étudié.

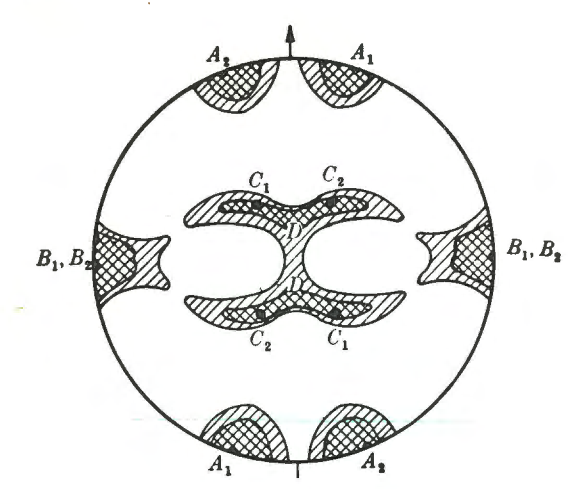


Fig. 85.- Figure polaire pour les plans (111) (laiton laminé à 95%)

La figure de pôles d'un objet ouvré représente l'image synthétique de la "texture" créée par le travail à froid du métal. Bien qu'elle s'avère suffisante dans la plupart des cas, on doit la considérer comme une représentation qualitative de la texture plutôt que quantitative. En effet elle est d'autant moins exacte que l'étendue des arcs est plus grande, et que les dimensions des grains sont plus petites.

6 - CAS DES FIBRES ORGANIQUES

Le cas des fibres textiles va nous servir d'exemple. Leur diagramme se rapproche beaucoup de celui d'un fil étiré, mais les arcs y sont beaucoup plus flous.

Ceci est dû au fait que les "cristallites" (appelés aussi domaines de Bragg) sont ici très petits et de plus d'une mauvaise

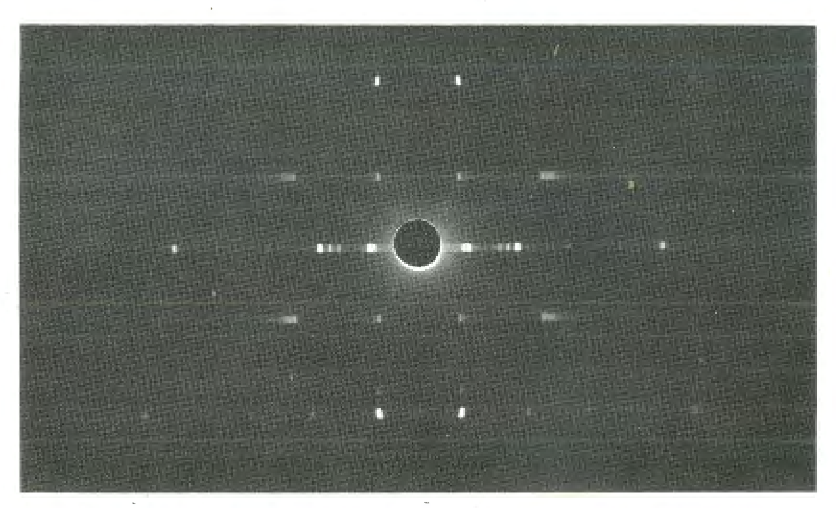


Fig. 86 a.- Diagramme de chrysotile (amiante), fibre immobile.

L'axe de la fibre est vertical.

Bien que le chrysotile soit monoclinique, les taches sont peu nombreuses, et accompagnées de traînées horizontales dues à la déformation du réseau.

Les taches n'ont pas la forme d'arc : les cristallites sont rigoureusement parallèles à l'axe de la fibre.

On distingue le diagramme de la radiation K_β, insuffisamment filtrée.

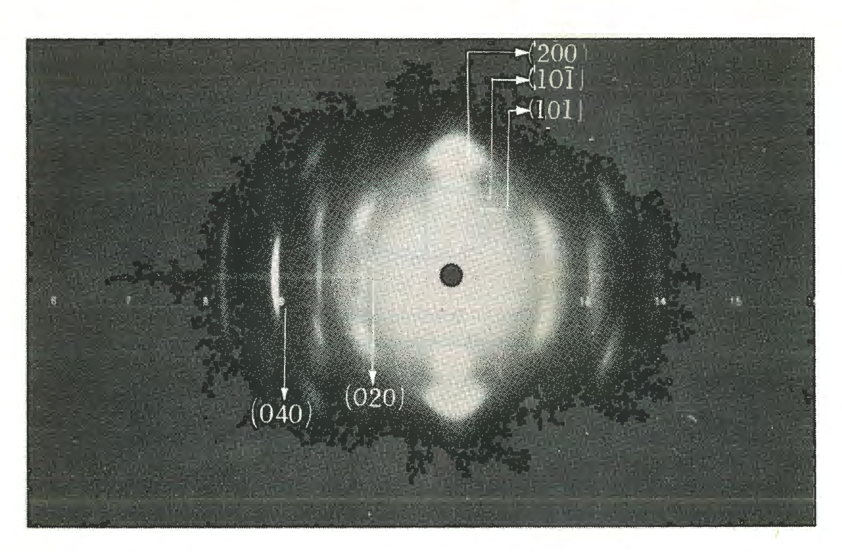


Fig. 86 b.- Diagramme de cellulose (ramie naturelle)

La fibre est allongée suivant la direction de l'échelle. L'angle d'incidence des rayons X fait 78° avec l'axe de la fibre : par suite la figure de diffraction n'est pas symétrique par rapport à la normale à l'échelle. On a ainsi fait apparaître sur l'échelle les arcs de diffraction des plans (010) perpendiculaires à l'axe de la fibre, qui ne seraient pas tous apparus si l'angle d'incidence avait été de 90°.

cristallinité, du fait que l'on passe insensiblement de la structure régulière du cristallite à la "structure" désordonnée de la phase amorphe, qui forme la matière interstitielle des cristallites (voir livre II).

Prenons le cas de la cellulose. On attribue aux "cristallites" de cellulose une forme allongée : environ 60 Å d'épaisseur pour 400 à 600 Å de longueur. L'allongement est parallèle à la direction [010] de la structure de la cellulose (le "cristal" de cellulose est monoclinique : c'est donc la direction de l'axe binaire).

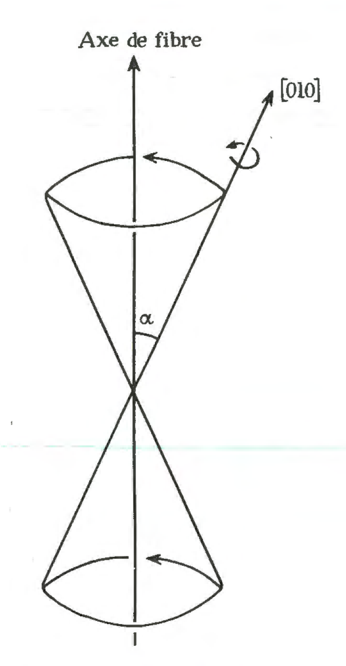


Fig. 87a.- Schéma de principe d'une fibre organique.

En effet les "taches" poq sont très élargies (voir 101, $10\bar{1}$, 200), alors que les "taches" oqo sont très déliées.

Ces cristallites sont orientés en moyenne suivant l'axe de la fibre, mais leur dispersion angulaire fait que les taches de diffraction affectent toutes la forme d'arcs.

On pourrait imaginer que ces arcs sont dus à un seul cristallite de cellulose, tournant autour de son axe d'allongement [010]; cet axe incliné d'un angle α sur l'axe de la fibre, tourne lui-même autour de l'axe de la fibre décrivant un cône d'ouverture 2α . On

peut imaginer d'autres systèmes identiques sur des cônes dont l'ouverture serait comprise entre 0 et $2\alpha_m$, et supposer qu'on donne à chacun de ces systèmes un poids différent, φ(α) fonction de l'angle α . On réaliserait ainsi un système qui donnerait le même diagramme de diffraction que la fibre de cellulose. φ(α) représenterait la loi de fréquence statistique dans la dispersion angulaire des cristallites.

Considérons un seul de ces systèmes et, dans l'espace réciproque de ce système une seule tache, par exemple 200. Par suite de la forme moyenne du cristallite, cette tache affecte une forme de révolution écrasée parallèlement à [010] .

Elle engendre autour de l'axe [010] un tore; mais par suite de la rotation de l'axe [010] autour de l'axe de la fibre, le plan du tore décrit un mouvement de nutation autour de l'axe passant par

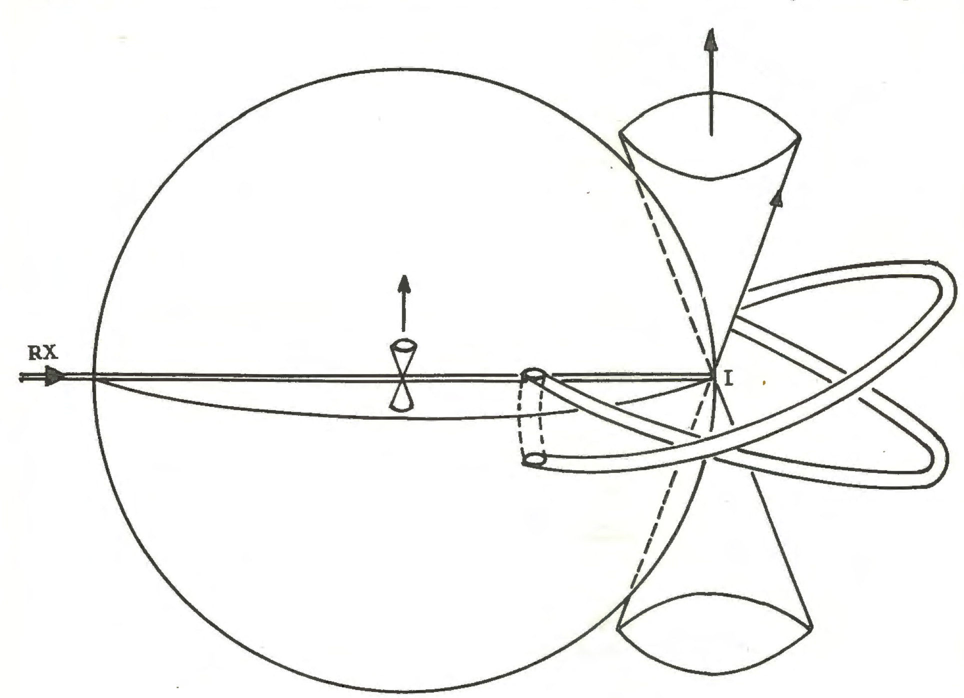


Fig. 87b.- Formation d'un arc sur la sphère d'Ewald.

I, origine du réseau réciproque, et parallèle à l'axe de fibre. Les intersections de ce tore avec la sphère d'Ewald "se balancent" d'un mouvement pendulaire et tracent un arc symétrique par rapport à l'équateur mais plus intense aux deux extrémités que sur l'équateur (fig. 87 b et c). Le profil longitudinal de l'arc (020) se comprend

comme une sommation de fonctions de ce type, chacune étant affectée d'un poids $\varphi(\alpha)$.

On voit sur cet exemple qu'il n'est pas exact de considérer l'intensité en chaque point de ce profil comme caractérisant la fréquence des cristallites orientés suivant l'inclinaison α.

Le problème de la dimension, de la forme et du degré d'orientation peut être étudié aussi par la diffusion aux petits angles (voir appendice p. 257).

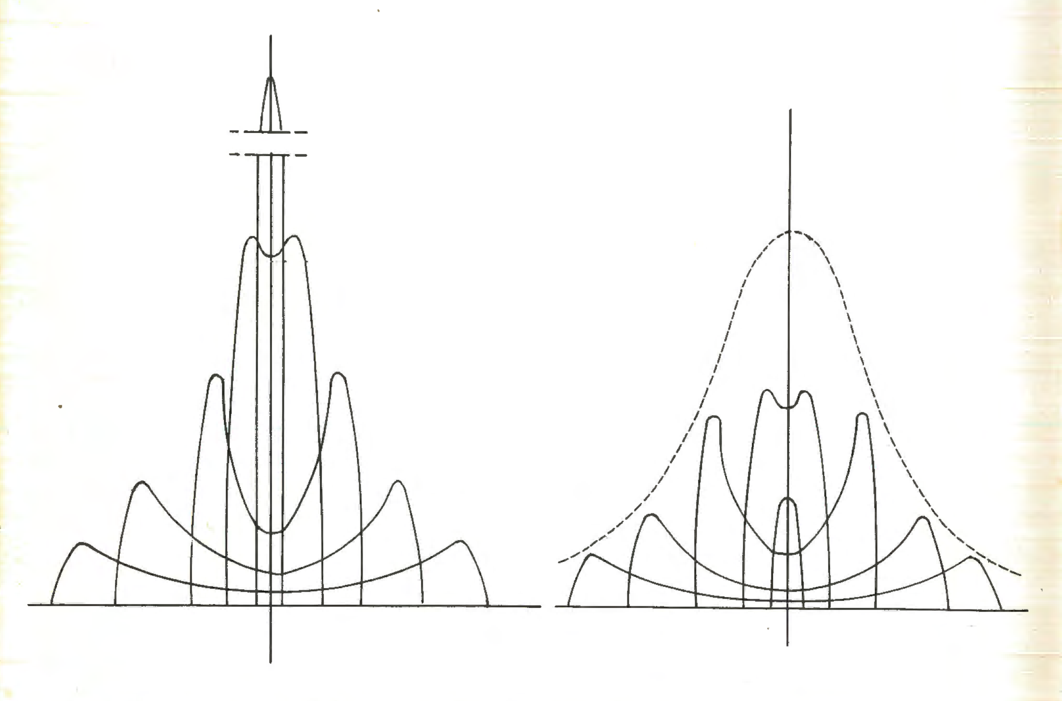


Fig. 87c. - Contribution de divers cônes d'orientation des cristallites pour une tache épaisse et décomposition de la courbe des intensités le long d'un arc pour déterminer la dispersion angulaire d'une fibre.

ANNEXE I

RÉSEAU RÉCIPROQUE DU RÉSEAU DE BRAVAIS

Le réseau de Bravais est une répartition tripériodique de points (masses-unités) ~~caractérisée par les périodes (fig. 88 a).~~

$\vec{a} = \vec{n}_{100}$ et les angles α entre $\vec{b}$ et $\vec{c}$.

$\vec{b} = \vec{n}_{010}$ $\qquad \beta$ entre $\vec{c}$ et $\vec{a}$.

$\vec{c} = \vec{n}_{001}$ $\qquad \gamma$ entre $\vec{a}$ et $\vec{b}$.

$\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ définissent les axes cristallographiques x, y et z.

Le réseau réciproque est également une répartition tripériodique de points (masses-unités) caractérisée par les périodes.

$\vec{A} = \vec{N}_{100}$ et les angles α' entre $\vec{B}$ et $\vec{C}$

$\vec{B} = \vec{N}_{010}$ $\qquad \beta'$ entre $\vec{C}$ et $\vec{A}$

$\vec{C} = \vec{N}_{001}$ $\qquad \gamma'$ entre $\vec{A}$ et $\vec{B}$.

$\vec{A}$, $\vec{B}$ et $\vec{C}$ définissent les axes réciproques X, Y et Z (fig. 88 b).

La relation entre les deux réseaux est, géométriquement, une transformation par polaire réciproque, analytiquement, une transformation de Fourier.

Les directions des axes X, Y, Z réciproques sont respectivement perpendiculaires aux plans yoz, zox, xoy du réseau vrai.

Nous traduirons ceci en disant que les produits scalaires,

$$\left.\begin{array}{l} \vec{y}\vec{X} \text{ et } \vec{z}\vec{X} \\ \vec{z}\vec{Y} \text{ et } \vec{x}\vec{Y} \\ \vec{x}\vec{Z} \text{ et } \vec{y}\vec{Z} \end{array}\right\} \text{ sont nuls.}$$

Il s'agit des composantes x y z d'un vecteur du cristal, et des composantes X Y Z d'un vecteur de l'espace réciproque.

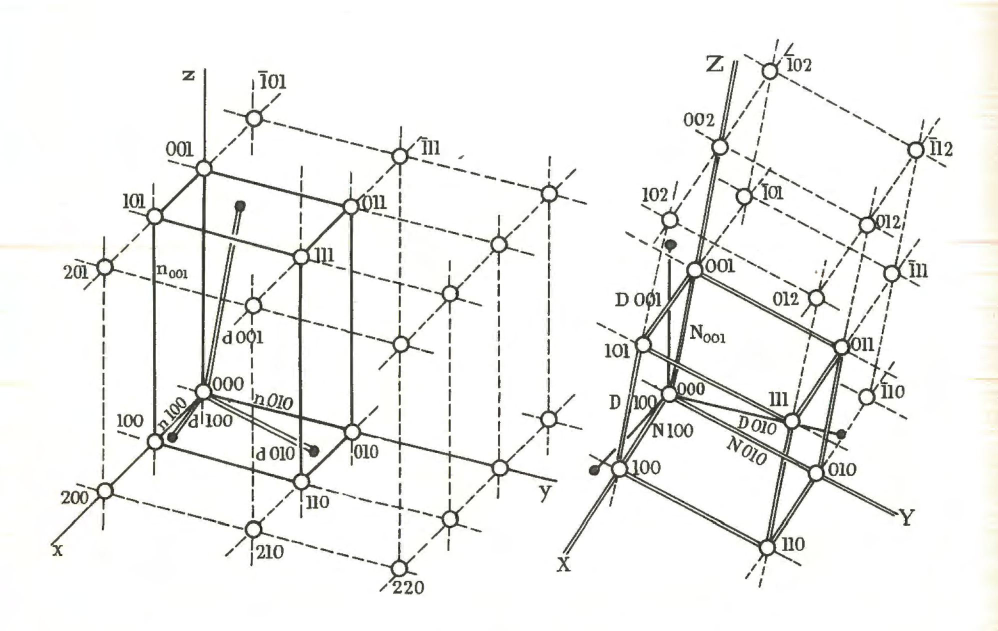


Fig. 88a.- Maille du réseau de Bravais et maille du réseau réciproque.

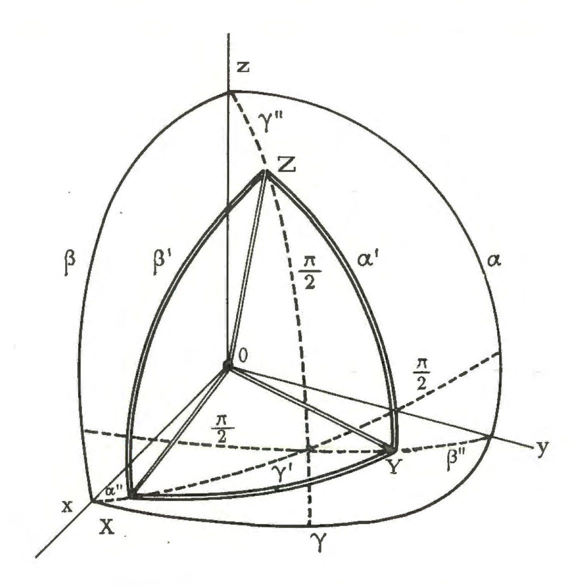


Fig. 88b.- Relations d'angles.

de même que les produits scalaires $\vec{b}\vec{A}$ et $\vec{c}\vec{A}$, $\vec{c}\vec{B}$ et $\vec{a}\vec{B}$, $\vec{a}\vec{C}$ et $\vec{b}\vec{C}$, et, qu'au contraire les produits scalaires

$$\vec{a}\,\vec{A} \quad , \quad \vec{b}\,\vec{B} \quad \text{et} \quad \vec{c}\,\vec{C}$$

ne sont pas nuls, ainsi que (en général) les produits $\vec{x}\,\vec{X}$, $\vec{y}\,\vec{Y}$, $\vec{z}\,\vec{Z}$.

On définit l'<u>échelle du réseau réciproque</u> en posant :

$$\vec{a}\,\vec{A} = \vec{b}\,\vec{B} = \vec{c}\,\vec{C} = 1. \text{ (produits scalaires)}$$

ou encore, en définissant les angles $\alpha''\beta''\gamma''$ comme sur la figure 88b,

$$a\,A\cos\alpha'' = b\,B\cos\beta'' = c\,C\cos\gamma'' = 1.$$

On remarquera alors que $a\cos\alpha'' = d_{100}$, $b\cos\beta'' = d_{010}$, $c\cos\gamma'' = d_{001}$ } dans le réseau de Bravais

En remplaçant A B C par les valeurs équivalentes N_{100} N_{010} N_{001}, la relation précédente s'écrit :

$$\vec{N}_{100}\,\vec{d}_{100} = \vec{N}_{010}\,\vec{d}_{010} = \vec{N}_{001}\,\vec{d}_{001} = 1.$$

On remarquera que les vecteurs $\vec{N}$ et $\vec{d}$ dont on effectue les produits, sont parallèles.

<u>Les propriétés principales</u> du réseau réciproque sont les suivantes :

1°) quel que soit le nœud pqr réciproque, la distance N_{pqr} de ce nœud à l'origine 000 du réseau est telle que :

$$N_{pqr} \text{ parallèle à } d_{pqr} \text{ et } N_{pqr}\,d_{pqr} = 1.$$

Ceci permet le calcul des distances réticulaires du cristal (d_{pqr}), par le réseau réciproque.

2°) Nous pouvons définir des plans réticulaires ((h k ℓ)) dans le réseau réciproque; par réciprocité, les distances réticulaires réciproques sont telles que :

$$D_{hk\ell} \text{ parallèle à } n_{hk\ell} \text{ et } D_{hk\ell}\,n_{hk\ell} = 1.$$

Ceci permet le calcul des distances nodales du cristal ($n_{hk\ell}$) par le réseau réciproque.

3°) L'angle de deux rangées réciproques [[p q r]] et [[p' q' r']] est égale au supplément de l'angle dièdre que font les plans réticulaires cristallins (pqr) (p'q'r').

Ceci permet de calculer les angles dièdres des faces cristallines par le réseau réciproque.

Réciproquement l'angle dièdre de 2 plans réciproques $((hk\ell))$ $((h'k'\ell'))$ est le supplément de l'angle de 2 rangées $[hk\ell]$ $[h'k'\ell']$ du cristal.

4°) De ces propriétés il s'ensuit que les angles α' β' γ' qui définissent les directions relatives des axes X Y Z réciproques se calculent par les formules

$$\sin\alpha' = v_0 / (abc \sin\beta \sin\gamma)$$

$$\sin\beta' = v_0 / (abc \sin\gamma \sin\alpha)$$

$$\sin\gamma' = v_0 / (abc \sin\alpha \sin\beta)$$

où v_0 est le volume de la maille du réseau de Bravais du cristal.

v_0 est donné par la formule classique (volume des parallélépipèdes)

$$v_0 = 2\,abc \sqrt{\sin p \sin(p-\alpha) \sin(p-\beta) \sin(p-\gamma)}$$

avec $p = \frac{1}{2}(\alpha + \beta + \gamma)$

5°) Réciproquement on calculera les angles α β γ que font entre eux les axes x y z du réseau cristallin, à partir du réseau réciproque, grâce aux formules :

$$\sin\alpha = V_0 / (A\,B\,C \sin\beta' \sin\gamma')$$

$$\sin\beta = V_0 / (A\,B\,C \sin\gamma' \sin\alpha')$$

$$\sin\gamma = V_0 / (A\,B\,C \sin\alpha' \sin\beta')$$

6°) On démontre que le volume V_0 de la maille du réseau réciproque est lié au volume v_0 de la maille cristalline par la relation :

$$v_0 V_0 = 1.$$

ANNEXE II

AGITATION THERMIQUE DES ATOMES DANS LES CRISTAUX COEFFICIENT DE TEMPÉRATURE DE DEBYE ET WALLER

L'agitation thermique des atomes dans les cristaux peut être déterminée par deux méthodes radiocristallographiques différentes.

1°) Considérant que les atomes sont individuellement agités, mais que l'agitation de chaque atome est indépendante de celle de ses voisins, nous montrerons que l'agitation thermique se traduit par la convergence de la série tridimensionnelle des termes $|F(pqr)|_0$: c'est l'effet Debye.

2°) Considérant que l'agitation thermique d'un atome se transmet à ses voisins, nous envisagerons la propagation d'ondes thermiques, provoquant la création d'ondes stationnaires de déformation du réseau. Ces ondes de déformation sont cause des diffusions des rayons X, en dehors des taches de diffraction. C'est l'effet Laval.

L'étude de ces intensités de diffusion dans l'espace réciproque permet de déterminer le spectre des fréquences thermiques du cristal (1), et les valeurs du tenseur d'élasticité du cristal. Cette étude n'est pas dans le cadre de cet ouvrage.

L'étude de la convergence de la série des $|F|$ permet de déterminer l'amplitude de l'agitation thermique de chacun des atomes qui constituent le cristal; ce résultat apporte des données complémentaires à celles que fournissent d'autres méthodes (spectrographie d'absorption infra-rouge en particulier).

(1) Les dimensions des ondes associées à l'agitation thermique du réseau étant du même ordre que les longueurs d'ondes soniques, on dit encore que l'on étudie l'interaction "photons (X)" - phonons (thermiques).

Considérons une structure "ponctualisée". En supposant que l'agitation thermique est nulle (0 °K), les atomes ponctualisés seront marqués par des points et la transformée de Fourier de la structure sera formée des facteurs :

$$\hat{F}(pqr) = \frac{F_{pqr}}{\Sigma_j A_j (R_{pqr})}$$ (voir p. 78)

Supposons que tous les atomes aient la même agitation thermique. La probabilité de trouver un atome est maxima sur la position atomique, et elle décroît à mesure qu'on s'éloigne de cette position. <u>L'hypothèse de Debye</u> est que la probabilité est une fonction gaussienne de l'éloignement ρ :

$$p(\rho) = \frac{1}{(\sigma\sqrt{2\pi})^3} e^{-\frac{\rho^2}{2\sigma^2}} \quad \text{(gaussienne sphérique)}$$

$(\sigma\sqrt{2\pi})^{-3}$ représente la valeur maxima de la probabilité (lorsque $\rho = o$). σ caractérise la gaussienne : c'est l'écart quadratique de l'atome agité.

Ainsi dans une structure qui serait formée de masses atomiques ponctuelles m_j, l'agitation thermique aurait pour effet de remplacer l'atome ponctuel m_j par un nuage de probabilité gaussien :

$$m_j \, p(\rho).$$

Mathématiquement ce remplacement se traduit par un produit de convolution : $m_j * p(\rho)$ (voir p. 88).

A ce produit de convolution correspond, dans l'espace réciproque, un produit vrai des transformées : les facteurs F(pqr) seront remplacés par $[\hat{F}(pqr).P(R)]$, ou $P(R) = TF\{p(\rho)\}$

P (R) est une gaussienne $P(R) = e^{-2\pi^2\sigma^2R^2}$

dont l'écart quadratique est $\Sigma = \frac{1}{2\pi\sigma}$

La T.F. de la structure "ponctuelle agitée" serait donc formée par les facteurs :

$$\hat{F}(pqr) \; . \; e^{-2\pi^2\sigma^2 R^2_{pqr}}$$

avec $$R_{pqr} = |\vec{N}_{pqr}| = \frac{2 \sin\theta_{pqr}}{\lambda}$$

En raisonnant, non plus sur des atomes ponctuels mais sur de véritables atomes, on établit que la T.F. de la structure, dont tous les atomes sont identiquement et isotropiquement agités, a pour facteurs de structures :

$$F(pqr)_c \; . \; e^{-2\pi^2\sigma^2R^2_{pqr}}$$

ceci a été mis par Debye et Waller sous la forme :

$$F(pqr)_c \; . \; e^{-B\left(\frac{\sin\theta_{pqr}}{\lambda}\right)^2}$$

avec $$\frac{\sin\theta}{\lambda} = \frac{1}{2} R_{pqr}$$

B est le coefficient de Debye et Waller : plus l'agitation thermique est grande plus B est grand. En effet :

$$B = 8\pi^2\sigma^2$$

$$\sigma = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{B}{2}}$$

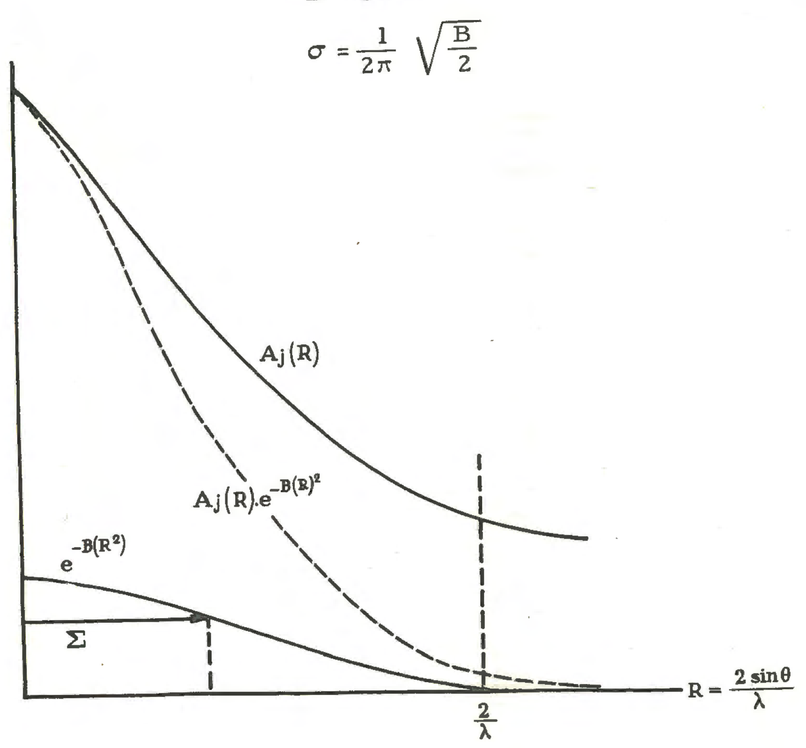


Fig. 89a.- Facteur de diffusion atomique, $A_j(R)$.
Facteur de température de Debye-Waller, e^{-BR^2}.

La formule des facteurs de structure de Bragg, pour une structure "agitée" doit s'écrire :

$$F(pqr)_c = \sum_j \left[A_j(R_{pqr}) \; . \; e^{-\frac{B}{4}R^2_{pqr}}\right] e^{+i2\pi(px_j+qy_j+rz_j)}$$ (voir p. 77)

Nous écrivons $\frac{B}{4}$ parce que nous adoptons la notation en R^2 et non en $(\frac{\sin\theta}{\lambda})^2$.

Le facteur de diffusion atomique d'un atome mj n'est plus $A_j(R)$ (voir p. 35) mais

$$\left[A_j(R)\,.\,e^{-\frac{B}{4}R^2}\right]$$

$e^{-\frac{B}{4}R^2}$ est le facteur de convergence thermique.

En général les atomes d'une même structure n'ont pas la même agitation thermique parce que leurs masses et leurs liaisons sont différentes.

Nous sommes donc amenés à considérer un facteur thermique différent B_j pour chacun des atomes j de la structure :

$$F(pqr)_c = \sum_j A_j(R)\; e^{-\frac{B_j}{4}R^2_{pqr}}\; e^{+i2\pi(px_j+qy_j+rz_j)}.$$

Enfin on a constaté que l'agitation thermique d'un atome devenait anisotrope lorsque les atomes n'étaient pas liés isotropiquement aux atomes voisins.

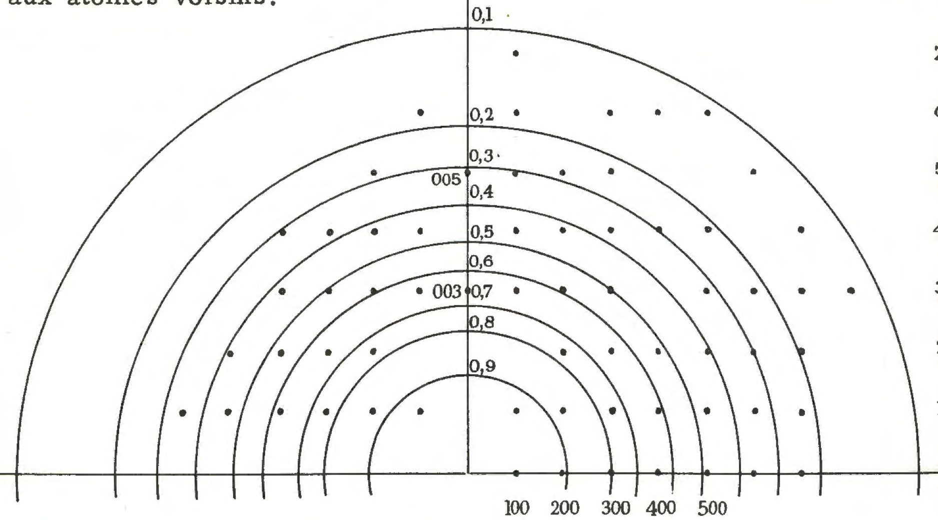


Fig. 89b.- La superposition de la gaussienne $e^{\frac{-BR^2}{4}}$ au réseau polaire permet de multiplier chaque F_{pqr} par le coefficient thermique.

Dans ce cas au lieu de considérer que la probabilité $p(\rho)$ est assimilable à une gaussienne sphérique, on l'assimilera à une gaussienne ellipsoïdale :

ξ, η, ζ, étant les axes de cette ellipsoïde et

$\sigma_1\ \sigma_2\ \sigma_3$ des valeurs de ces axes.

$$p(\xi,\eta,\zeta) = \frac{27}{(\sqrt{2\pi})^3\,(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3)^3}\; e^{-\left(\frac{\xi^2}{2\sigma_1^2}+\frac{\eta^2}{2\sigma_2^2}+\frac{\zeta^2}{2\sigma_3^2}\right)}$$

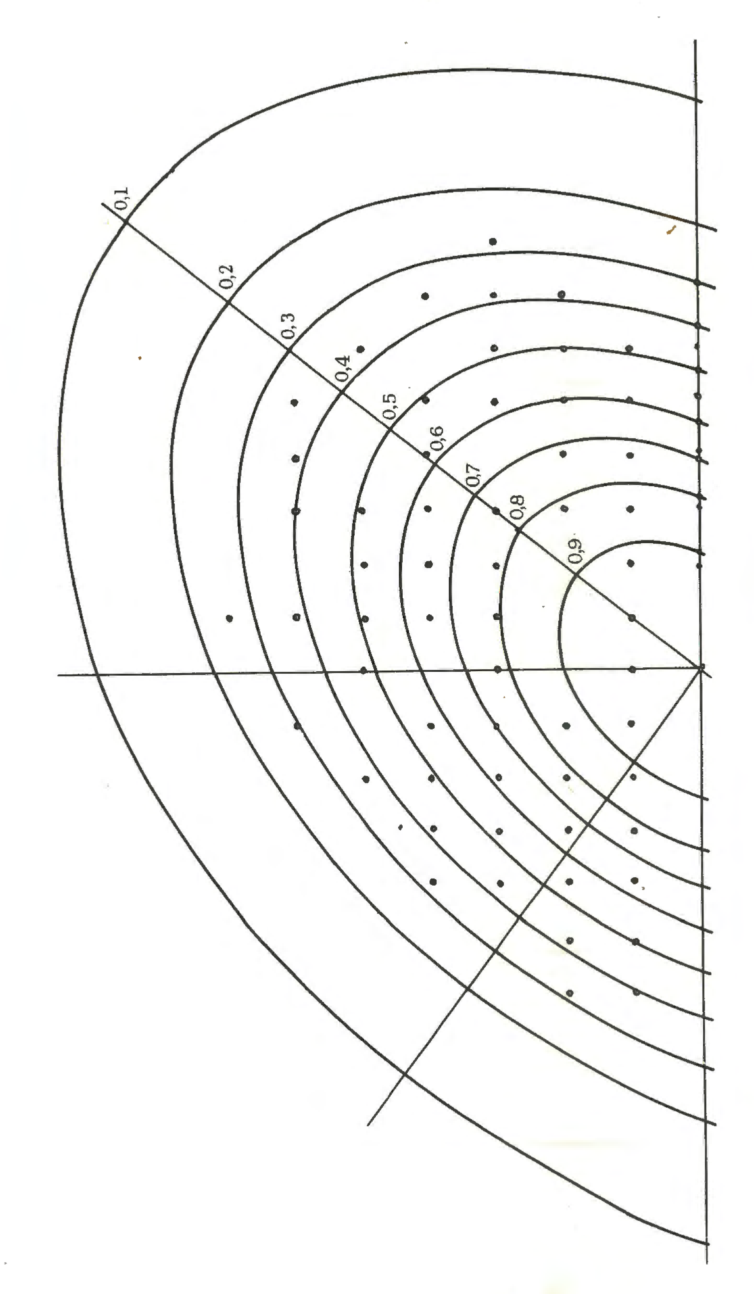


Fig. 90.- Gaussienne ellipsoïdale : le grand axe de la fonction ellipsoïdale réciproque est parallèle au petit axe de la fonction ellipsoïdale d'agitation thermique de l'atome.

La transformée de cette gaussienne ellipsoïdale est une gaussienne ellipsoïdale à axes parallèles mais inversement proportionnels à ceux de $p(\xi, \eta, \zeta)$:

$$P(\Xi, H, Z) = e^{-2\pi^2\left(\sigma_1^2 \Xi^2 + \sigma_2^2 H^2 + \sigma_3^2 Z^2\right)}$$

la contribution de chaque atome sera donc affectée de facteurs B_{1j} B_{2j} B_{3j} et la formule de Bragg deviendra :

$$F(pqr)_c = \sum_j \left[A_j(R)\, e^{-\frac{1}{4}\left(B_{1j}\Xi_j^2 + B_{2j}H_j^2 + B_{3j}Z_j^2\right)}\right] e^{i2\pi(px_j + qy_j + rz_j)}$$

Les axes Ξ_j, H_j, Z_j doivent être définis pour chaque atome ; et par définition :

$$\Xi_j^2 + H_j^2 + Z_j^2 = R_{pqr}^2 \text{ dans le référentiel } \Xi_j H_j Z_j.$$

ANNEXE III

EFFET DE LIMITATION DE SPECTRE
POUVOIR SÉPARATEUR

Dans l'analyse harmonique de la structure tripériodique g(xyz) du cristal, le nombre des termes F(pqr) (facteurs de structure) de la série de Fourier est théoriquement infini :

$$g(xyz) = \frac{1}{V_0}\sum_p^{\infty}\sum_q^{\infty}\sum_r^{\infty} F(pqr)\, e^{-i2\pi(px+qy+rz)}$$

Mais les rayons X ne nous permettent que de connaître les termes F(pqr) qui, dans l'espace réciproque, sont à l'intérieur de la sphère de résolution. Celle-ci a pour centre le noeud 000 du réseau réciproque et pour rayon $2/\lambda$ (voir p. 57) : le spectre est limité par la sphère de résolution.

Il ne nous sera jamais permis de connaître parfaitement g(xyz) : tout ce que nous pourrons calculer, ce sera la somme d'une série limitée.

$$g'(xyz) = \frac{1}{V_0}\sum_p\sum_q\sum_{r\,\text{lim}} F(pqr)\, e^{-i2\pi(px+qy+rz)}$$

dans quelle mesure g'(xyz) ressemble à g(xyz) ? C'est la question que nous allons résoudre.

Plaçons-nous dans le cas d'une structure ponctualisée; les termes de la série correspondante sont les facteurs unitaires $\hat{F}(pqr)$ (voir p. 78) et cette série n'est pas convergente : les termes d'indices les plus élevés sont en moyenne aussi importants que ceux d'indices faibles.

Nous pouvons traduire le fait que la série est limitée à la sphère de résolution en écrivant que les coefficients de la série sont :

$$\hat{F}(pqr) \cdot \Gamma(R)$$

$$\text{où } |R| = \vec{p} + \vec{q} + \vec{r}.$$

$\Gamma(R)$ est une fonction particulière, analogue à la fonction-cran : elle a une valeur égale à 1, tant que $R < \frac{2}{\lambda}$; elle est nulle en dehors de la sphère de résolution.

Appliquons directement le théorème de Parseval :

$$g'(xyz) = g(xyz) * \gamma(r)$$

$\gamma(r)$ est la transformée de Fourier de $\Gamma(R)$

$$\gamma(r) = \frac{32\pi}{\lambda^3} \frac{\sin 4\pi \frac{r}{\lambda} - 4\pi \frac{r}{\lambda} \cos 4\pi \frac{r}{\lambda}}{\left(4\pi \frac{r}{\lambda}\right)^3} \quad \text{(voir p. 32)}$$

or $g(xyz)$ est constituée d'atomes ponctuels : c'est une distribution (tripériodique) de masses m_j. Faire le produit de convolution $g(xyz) * \gamma(r)$ c'est faire le produit de convolution de chacune des masses m_j par $\gamma(r)$.

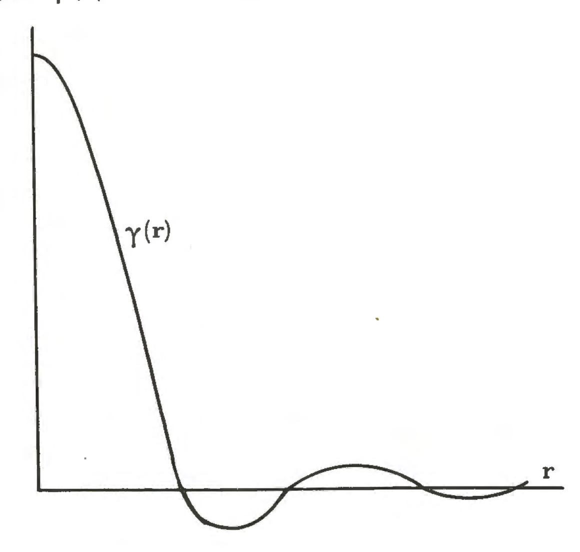
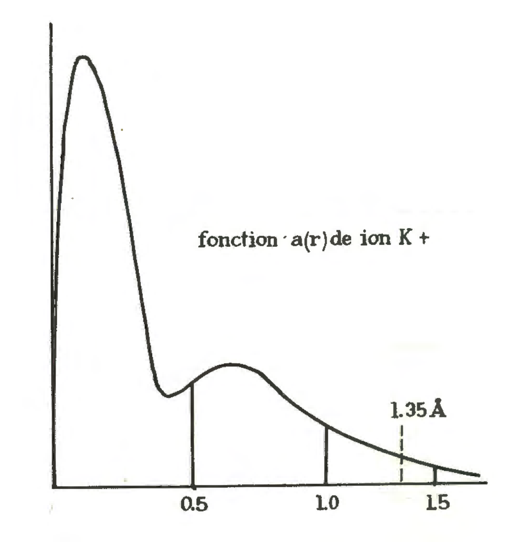


Fig. 91.- Fonction $\gamma(r)$ de l'espace à 3 dimensions.

Nous avons vu que cela revient à remplacer chaque masse m_j par une fonction sphérique

$$\frac{32\pi}{\lambda^3} m_j \cdot \frac{\sin 4\pi \frac{r}{\lambda} - 4\pi \frac{r}{\lambda} \cos 4\pi \frac{r}{\lambda}}{\left(4\pi \frac{r}{\lambda}\right)^3}$$

dont le centre est à la place de m_j.



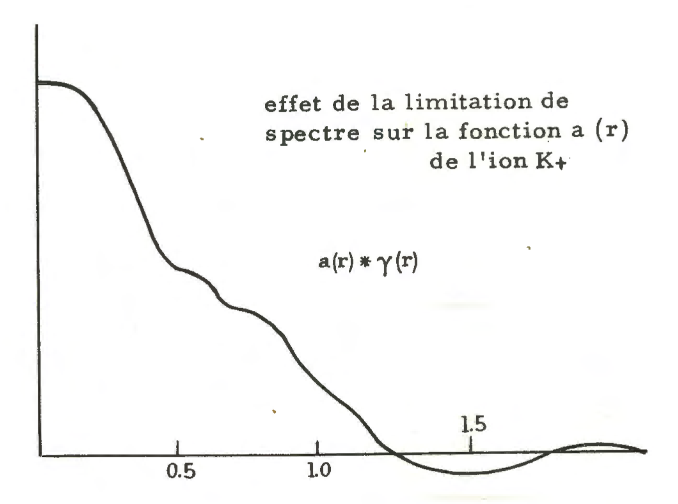


Fig. 92.- Densité électronique a (r) de l'ion K^+ et produit de convolution a (r) * γ (r).

La fonction g'(xyz) sera formée d'une distribution de ces fonctions et non de masses ponctuelles.

Chaque atome sera marqué par une répartition de densités électroniques représentée par un système de franges concentriques rapidement amorties, entourant la position de l'atome. Cette position se confond avec le maximum de la fonction: $m_j\ \gamma\ (o) = \frac{32\pi\ m_j}{\lambda^3}$. Ces franges de "limitation de spectre" interfèrent entre elles lorsque les atomes sont voisins les uns des autres, et peuvent déplacer assez fortement les positions apparentes de leurs maxima.

On admet que deux "masses" cessent d'être distinctes quand leurs positions diffèrent de moins de $\lambda/2$, c'est-à-dire lorsque le maximum central de l'une est pratiquement confondu avec le premier minimum de l'autre. C'est le pouvoir séparateur théorique des rayons X.

En réalité, dans la structure g(xyz), les atomes ne sont pas ponctuels : on réalisera l'apparence des atomes dans g'(xyz) en effectuant le produit de convolution :

$$a_j(r) * \gamma(r). \quad \text{(fig. 92)}$$

Les atomes sont élargis mais apparaissent frangés sur les bords. Dans l'espace vide d'atomes, au lieu de trouver une densité g(xyz) nulle, on observe de la même façon un fond "moutonné" dû aux interférences multiples entre les systèmes de franges des atomes voisins.

Lorsqu'on étudie une projection de la structure (par exemple sur (001)), la fonction limitante du spectre des F(pqo) est un cercle dont le rayon, dans le domaine réciproque, est $R_o = \frac{2}{\lambda}$.

La transformée de cette fonction limitante est :

$$\gamma\ (r) = \frac{8\pi}{\lambda^2}\ \frac{\mathcal{J}_1\left(\frac{4\pi}{\lambda}\ r\right)}{\frac{4\pi\cdot r}{\lambda}} \qquad \text{(voir p. 31)}$$

Lorsqu'on étudie une projection de la structure sur un axe (par exemple sur [001]) la fonction γ est la transformée de la fonction-cran :

$$\gamma\ (z) = \frac{4}{\lambda}\ \frac{\sin \frac{4\pi\ z}{\lambda}}{\frac{4\pi\ z}{\lambda}}$$

Les déformations des atomes sont très analogues à celle que nous venons d'étudier.

ANNEXE IV

EFFET DE LIMITATION DU DIFFRACTEUR
TACHES DE DIFFRACTION DE TRÈS PETITS CRISTAUX

Un cristal peut être considéré comme un diffracteur illimité tant que ses dimensions ne sont pas trop faibles. Par exemple un cristal de $\frac{1}{10^{\circ}}$ mm en dimension compte (en moyenne) 10^5 périodes dans chaque direction, donc 10^{15} mailles. Ce nombre peut être considéré comme infini et les taches dans le domaine réciproque sont réduites théoriquement à des points (masses lumineuses sur les nœuds du réseau réciproque) - (voir p. 52).

Il n'en est pas de même pour les très petits cristallites de certaines poudres ou autres systèmes dispersés : un cristal de $\frac{1}{100^{\circ}}$ μ compte (en moyenne) une dizaine de périodes (environ 10^3 mailles).

On peut cependant continuer à appliquer l'opérateur de la transformée de Fourier (qui est pris entre les deux infinis dans les 3 directions) en écrivant :

$$F(XYZ) = v_o \iiint_{-\infty}^{+\infty} \left[g(xyz)\cdot\gamma\ (xyz)\right]\ e^{i2\pi(Xx+Yy+Zz)}\ dx\ dy\ dz$$

où g(xyz) représente la fonction du diffracteur tripériodique infinie dans les 3 directions, et γ (xyz) la fonction limitante.

Prenons le cas d'un cristal en forme de plaquettes fines aplaties suivant (001). Ses dimensions sont infinies suivant l'axe de x, infinies suivant l'axe de y, et, par exemple, 10 n_{001} suivant l'axe des z. La fonction limitante sera définie ainsi :

$$\gamma\ (xyz) = 1 \quad \text{si } |z| < 5$$

$$\gamma\ (xyz) = 0 \quad \text{si } |z| > 5$$

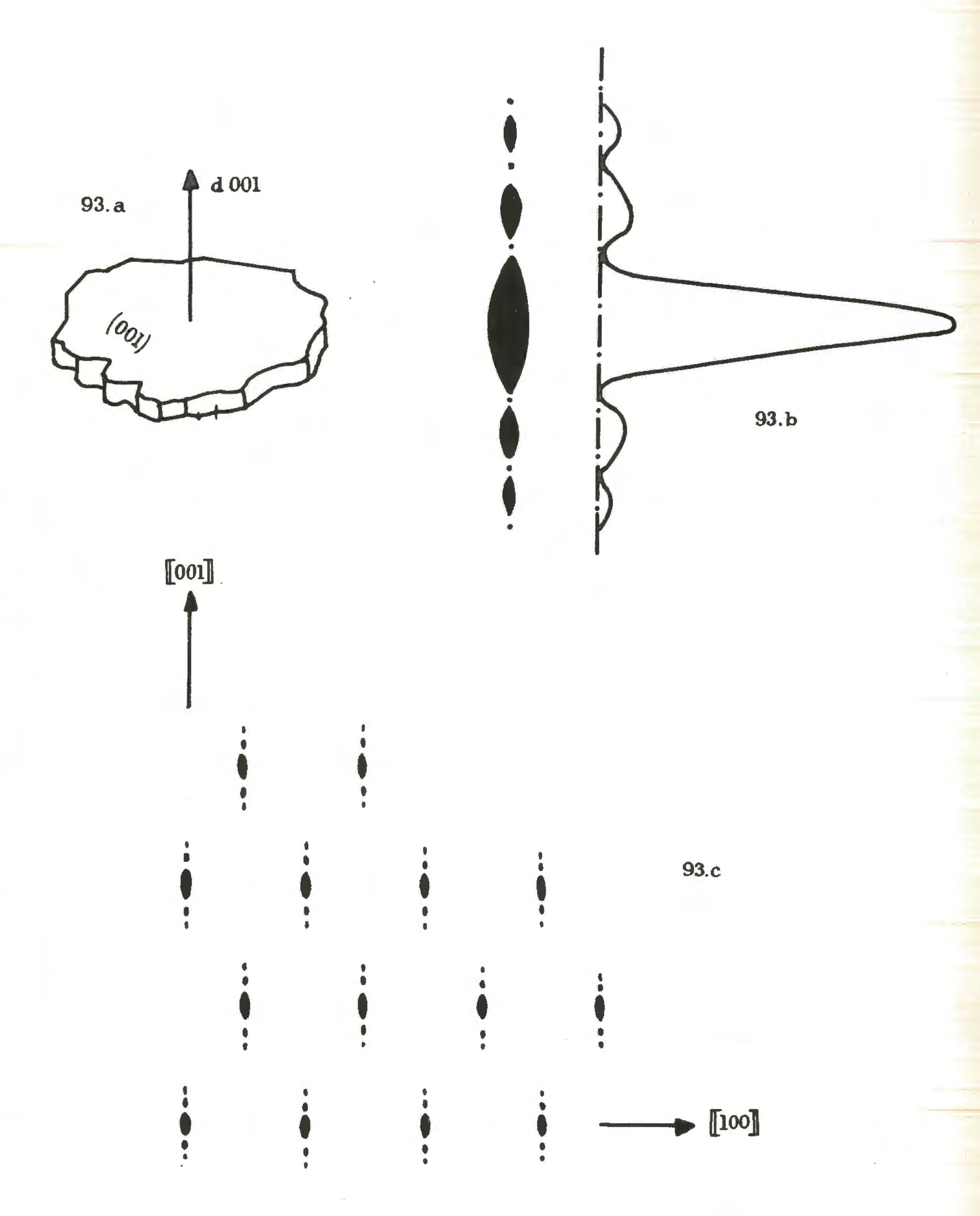


Fig. 93

a. Une plaquette
b. La transformée $|\Gamma(\vec{R})|^2$
c. La forme des taches dans le réseau réciproque.

La transformée de Fourier du produit g.γ est :

$$TF\left\{g(xyz)\cdot\gamma(xyz)\right\} = TF\left\{g(xyz)\right\} * TF\left\{\gamma(xyz)\right\}.$$

$TF\left\{g(xyz)\right\}$ est représentée par la distribution périodique des masses F_{pqr} sur les nœuds du réseau réciproque. Appelons Γ (XYZ) la transformée de γ (xyz). Faire le produit de convolution, c'est remplacer les masses F(pqr) par des fonctions F(pqr) F(XYZ) centrées sur les nœuds pqr ; dans l'exemple précédent :

$$\Gamma(XYZ) = 0 \quad \text{si} \quad X \neq 0 \quad \text{ou} \quad Y \neq 0.$$

$$\Gamma(XYZ) = 10\,\frac{\sin(10\pi Z)}{10\pi Z} \quad \text{si } X = 0 \text{ et } Y = 0$$

Chaque masse ponctuelle F(pqr) est remplacée par une ligne lumineuse dont l'intensité est périodique et rapidement convergente :

$$|F(pqr)|^2 \cdot \frac{\sin^2(10\pi Z)}{\pi^2 Z^2.} \quad \text{(fig. 93 c)}$$

Cette ligne lumineuse est perpendiculaire à l'aplatissement des plaquettes et elle s'annule périodiquement pour $Z = \frac{1}{10}$ de la période N_{001}. La seule partie ordinairement visible de cette ligne est la partie centrale de largeur $\frac{2}{10^\circ}$ de N_{001}.

Prenons le cas d'un cristallite en forme de parallélépipède allongé suivant l'axe des z; par exemple : de dimensions 10 n_{100} suivant l'axe des x, 20 n_{010} suivant l'axe des y, 100 n_{010} suivant l'axe des y.

$$\gamma(xyz) = 1 \quad \text{si } |x| < 5,\ |y| < 10 \text{ et } |z| < 50.$$

$$\gamma(xyz) = 0 \quad \text{si } |x| > 5,\ |y| > 10 \text{ ou } |z| > 50.$$

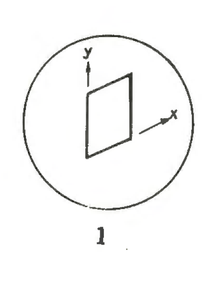
La transformée est alors :

$$\Gamma(XYZ) = 10\,\frac{\sin(10\pi X)}{10\pi X}\cdot 20\,\frac{\sin(20\pi Y)}{20\pi Y}\cdot 100\,\frac{\sin(100\pi Z)}{100\pi Z}$$

Chaque masse lumineuse $|F(pqr)|^2$ sera remplacée par une fonction centrée sur le nœud pqr :

$$|F(pqr)|^2 \cdot \frac{\sin^2(10\pi X)}{\pi^2 X^2}\,\frac{\sin^2(20\pi Y)}{\pi^2 Y^2}\,\frac{\sin^2(100\pi Z)}{\pi^2 Z^2}$$

La tache est formée de franges lumineuses entrecroisées parallèles aux plans réciproques ((100)) ((010)) ((001)). Le centre très intense est seul pratiquement visible; il est délimité par un



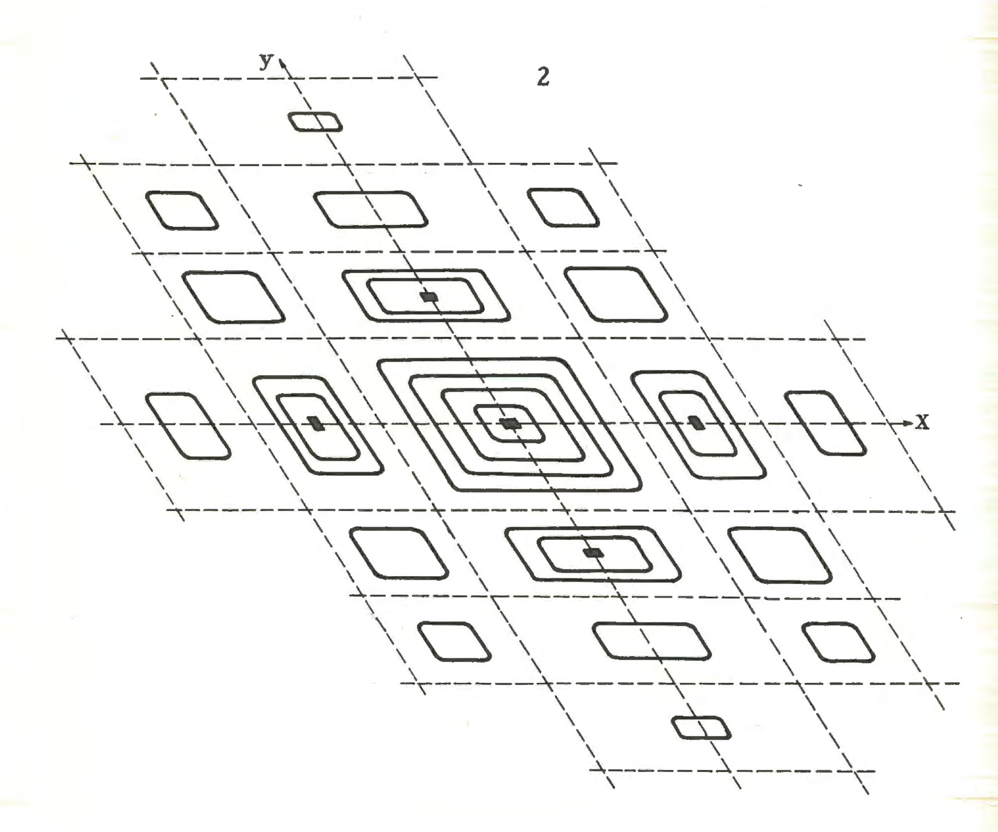


Fig. 94.- 1. Un parallélépipède (dans le petit cercle)
2. La transformée $\Gamma(\vec{R})$

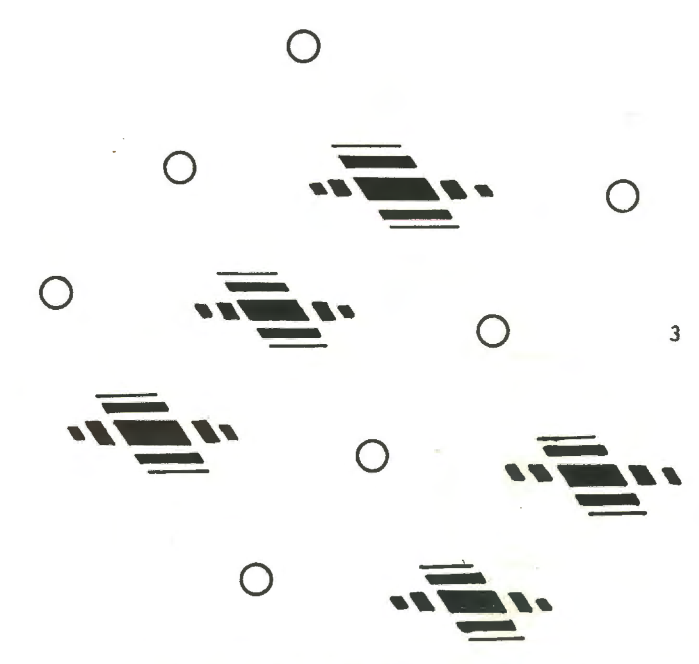


Fig. 94.- 3. La forme des taches dans le réseau réciproque
(les taches absentes sont représentées par des cercles)

contour qui est celui du parallélépipède réciproque du parallélépipède cristallin :

$$\frac{2\,\vec{N}_{100}}{10} \times \frac{2\,\vec{N}_{010}}{20} \times \frac{2\,\vec{N}_{001}}{100}$$

Nous retiendrons de ces rapides exemples que, lorsque le cristal est de très petite taille, les taches pqr s'étalent autour des nœuds pqr et occupent (dans l'espace réciproque) toutes le même volume qui est grossièrement, par sa forme, la réciproque de la forme du cristal : les bâtonnets donnent des taches en forme de plaquettes normales à la direction d'allongement, les plaquettes des bâtonnets normaux à leurs plans d'aplatissement, etc...

Dans le cas d'une poudre fine, chacune de ces taches étalées engendre, dans l'espace réciproque, une couche sphérique. C'est ce que nous avons étudié avec un peu de détail à la p. 216).

ANNEXE V

REMARQUES SUR LES "STRUCTURES" DES GAZ, DES LIQUIDES ET DES CRISTAUX

MÉTHODE DE DÉTERMINATION DE $|F_{000}|$ (Wilson)

Considérons une structure d'atomes ponctualisés (masses m_i m_j...) et la distribution de Patterson de cette structure.

Celle-ci est formée d'un pseudoatome central $\sum_j^N m_j^2$ qui correspond aux distances interatomiques nulles (distances d'un atome j à lui-même) et de N (N-1) pseudoatomes $m_i\, m_j$ dont les coordonnées par rapport au centre, $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$, correspondent aux distances interatomiques entre les atomes i et j. On peut donc écrire la transformée de Fourier de cette distribution de Patterson sous la forme :

$$|\hat{F}(\vec{R})|^2 = \sum_j^N m_j^2 + \sum_i^N \sum_j^N m_i\, m_j \cos 2\pi\, (\vec{r}_{ij}\; \vec{R}).$$

<u>Dans le cas d'un gaz</u> toutes les distances r_{ij} sont également probables : le deuxième terme de cette somme est nul.

par conséquent $|\hat{F}(R)|^2_{gaz} = \sum_j^N m_j^2$ si les atomes sont ponctualisés

(a)

et, $|F(R)|^2_{gaz} = \sum_j^N A_j^2\ (R)$ (1) si les atomes sont réels

En réalité, toutes les distances ne sont pas permises. Les atomes ne pouvant pas s'interpénétrer $r_{ij} \geqslant d_o$, $d_o = R_i + R_j$; R_i et R_j sont les rayons atomiques des atomes i, j.

La fonction radiale p(r) de partition des atomes est du type (b) et non du type (a) : à la constante réciproque $\sum m_j^2$ il faut retrancher la transformée d'une sphère de rayon d_o et de densité $\sum_j m_j^2$

$$|\hat{F}(R)|^2 = (\, \sum_j^N m_j^2) - 4\,\pi\, d_o^3\, \frac{\sin\,(2\pi R d_o) - 2\pi R d_o \cos\,(2\pi R d_o)}{(2\pi\, R d_o)^3}\, \sum_j^N m_j^2 \quad (b)$$

---

(1) $A_j(R)$ est le facteur de diffusion atomique de l'atome j (ordinairement désigné par f_j).

On remarque que $4\pi d_o^3 = 3\frac{4}{3}\pi d_o^3 = 3\Omega$.

où Ω représente le covolume des atomes dans le gaz (rapport du volume total d'encombrement des atomes au volume total du gaz).

Dans le gaz, loin du point critique, le covolume est faible et l'intensité diffusée par le gaz est correctement représentée par :

$$|F(R)|^2_{gaz} = \sum_j^N A_j^2 (R).$$

Fig. 95.- Fonction de partition théorique d'un gaz monoatomique, intensité diffusée par un gaz en fonction de $R = \frac{2 \sin\theta}{\lambda}$

a) A_j^2 (R).
b) Influence du covolume.

Dans le cas d'un liquide les atomes entrent en contact les uns avec les autres : les distances ne sont plus quelconques, et le covolume n'est plus négligeable.

En donnant au covolume la valeur $\frac{1}{3}$:

$$|F(R)|^2_{liq.} = \left(\sum_j^N m_j^2\right)\left(1 - \frac{\sin(2\pi R d_o) - 2\pi R d_o \cos(2\pi R d_o)}{(2\pi R_o d_o)^3}\right) + \sum_i^N \sum_j^N \Delta(m_i m_j)_r \cos 2\pi r_{ij} R .$$

$\Delta(m_i m_j)_r$ représente les fluctuations, positives ou négatives, des produits $m_i m_j$ autour de la valeur moyenne.

Le 2e terme ($\sum_i \sum_j$) n'est pas nul, mais on démontre que, le nombre des atomes N étant énorme, sa valeur moyenne entre R = o et R = ∞ est nulle. Si bien que l'on peut écrire que la valeur moyenne :

$$\overline{|F(R)|^2} = \left(\sum_j A_j^2 (R)\right)\left(1 - \frac{\sin 2\pi R d_o - 2\pi R d_o \cos 2\pi R d_o}{(2\pi R_o d_o)^3}\right).$$

La courbe des intensités de diffusion d'un liquide oscille autour de la courbe $\overline{|F(R)|^2}$ (courbe 2).

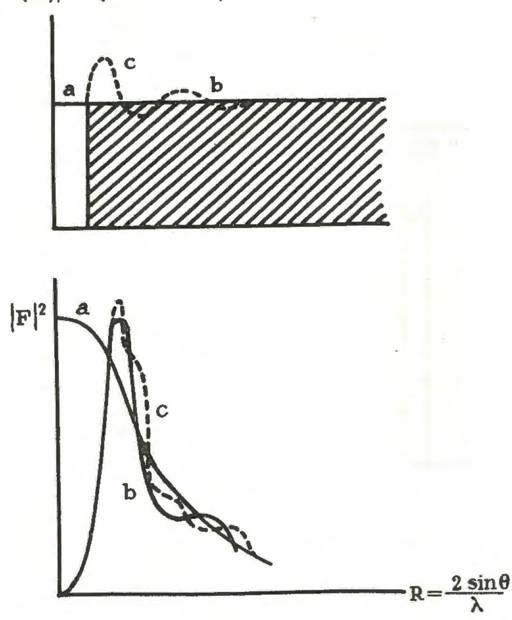


Fig. 96.- Fonction de partition théorique d'un liquide monoatomique intensité diffusée par un liquide en fonction de $R = \frac{2 \sin\theta}{\lambda}$.

a) A_j^2 (R)
b) Influence du covolume.
c) L'intensité réelle fluctue autour de b.

On s'explique pourquoi l'intensité diffusée par les liquides semble tendre vers 0 en même temps que l'angle 2θ de diffusion.

Dans le cas des solides les atomes sont au contact les uns des autres, et les distances interatomiques sont bien déterminées en grandeur et en directions; de plus la structure est périodique.

Supposons une structure périodique, dont la maille suffisamment volumineuse, contient un grand nombre d'atomes, aucun de

ces atomes n'étant en position particulière. La distribution de Patterson du motif est deux fois plus étendue que la maille et peut se représenter schématiquement par la fig. 97a.

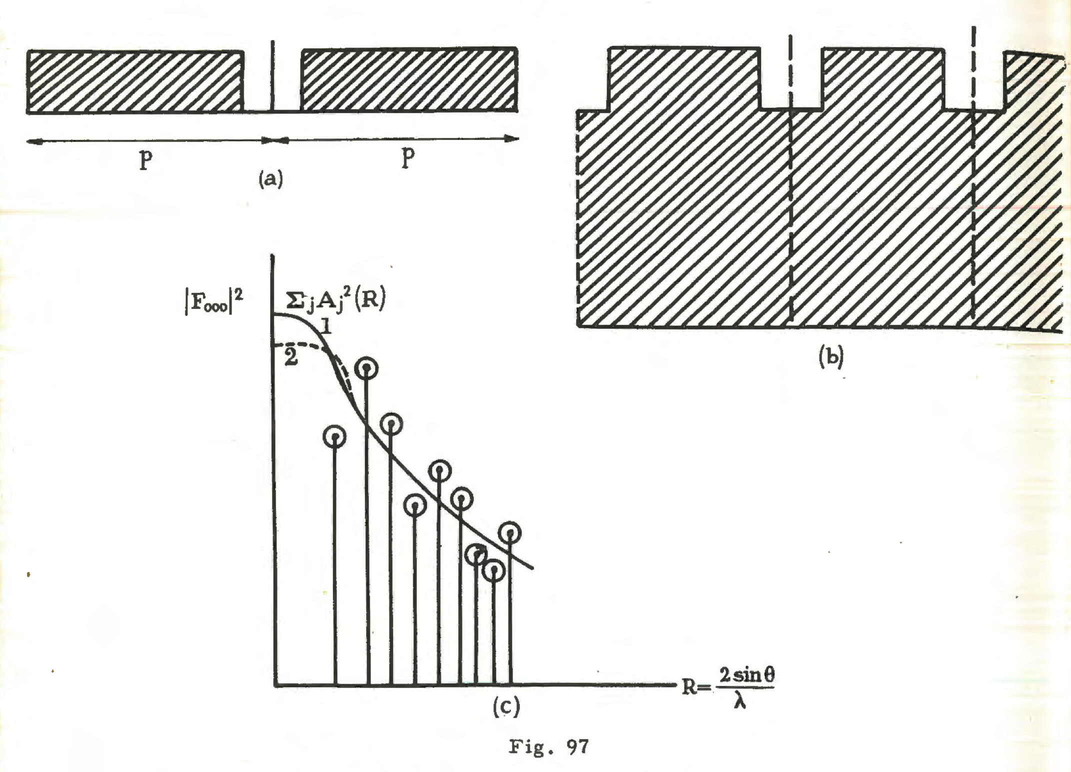


Fig. 97

a) Fonction de distribution du motif du cristal théorique de Wilson.
b) Fonction de distribution périodique du cristal théorique de Wilson.
c) Cas d'un cristal réel, relation entre les moyennes statistiques $|F_{obs}|^2$ (petits cercles) et la courbe $\sum_j A_j^2(R)$.

La distribution de la fonction de Patterson de cette structure périodique correspond schématiquement à la fig. 97b et la T.F. de la fonction de Patterson sera représentée, schématiquement encore, sur la courbe (2) de la fig. 97c.

Ceci justifie la méthode de Wilson de détermination de la valeur $|F_{000}|_{obs}$.

On sait que cette valeur doit être nécessairement connue, avant de pouvoir appliquer les méthodes de détermination de signes (méthodes réciproques), mais qu'elle ne peut pas être mesurée expérimentalement (voir p. 156).

En déterminant la valeur de $|F_{000}|_{obs}$, on détermine l'échelle par laquelle il faut multiplier les valeurs observées $|F(pqr)|_{obs}$ pour pouvoir les comparer aux valeurs calculées $F(pqr)_{calc.}$. Or

toute preuve de la validité d'une structure se trouve dans cette comparaison. La méthode de Wilson est l'une des méthodes qui donne cette possibilité.

Lorsque la maille n'est pas très grande et que le nombre d'atomes n'est pas très grand, on supposera que la valeur moyenne des valeurs $|F(pqr)|^2_{obs.}$ oscille autour de la courbe (1), celle-ci étant pratiquement confondue, sauf vers l'origine, avec la courbe $\sum A_j^2$ (R) (courbe 1).

Il suffit donc d'ajuster la courbe $\sum A_j^2$ (R) à la courbe qui représente la variation de la valeur moyenne des $|F(pqr)|^2_{obs.}$ en fonction de R, pour déterminer l'échelle des $F(pqr)^2_{obs.}$ par rapport à $\sum A_j^2$ (R), et la valeur de $|F(000)|^2_{obs}$, qu'on obtiendra par extrapolation de $\sum A_j^2$ (R).(1).

Nous raisonnons ici comme si les atomes du cristal n'étaient pas affectés par l'agitation thermique. En réalité l'agitation thermique intervient et nous devons ajuster aux valeurs moyennes $|F(pqr)|^2_{obs}$ la courbe $\left[A_j^2(R) \cdot e^{-2BR^2}\right]$ où B est le coefficient thermique de Debye.

Il devient alors plus commode de porter les moyennes $|F(pqr)|^2_{obs}$ sur un diagramme Log $\frac{|F(R)|^2_{obs}}{\sum A_j^2(R)}$ en fonction de R^2.

Les points représentant les valeurs logarithmiques doivent permettre de tracer une droite moyenne dont l'inclinaison (négative) permet de déterminer le coefficient thermique -2B, et l'extrapolation à l'origine, la valeur de Log $\frac{|F(000)|^2_{obs}}{|F(000)|^2}$, c'est-à-dire l'échelle des valeurs observées par rapport aux valeurs calculées.

La méthode de Wilson cesse d'être applicable pour les petites mailles, d'un petit nombre d'atomes. Elle est en défaut également si trop d'atomes sont en positions particulières ou si il y a un atome lourd, dont la contribution domine celle des atomes légers. Employée dans l'étude des projections, il faut prendre garde que si des atomes légers se superposent sur la projection, ils jouent le rôle d'atomes lourds; même si ces superpositions ne sont pas lourdes, il faut utiliser $\sum^{N-n} A_j^2(R) + \sum^{n} \left(A_i(R) + A_k(R)\right)^2$ qui est toujours plus grand que $\sum^{N} A_j^2(R)$. Mais on ne sait pas à l'avance combien de superpositions se présenteront sur la projection étudiée.

(1) En pratique, on détermine les valeurs moyennes de $|F(pqr)_{obs}|^2$ pour un R donné en groupant les taches, par 20 par exemple, dans un intervalle $R \pm \Delta R$. La largeur ΔR des domaines sphériques est donc décroissante en fonction de R; on s'arrange pour que ces domaines empiètent les uns sur les autres; on calcule ensuite la moyenne de chaque groupe (les taches nulles et inobservées entrent dans le calcul).

ANNEXE VI

MÉTHODE DE LA DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES

(diffusion centrale)

A. Guinier a développé la méthode de diffusion des Rayons X aux petits angles, en vue de la détermination des grosseurs de particules (grosseur de grains).

a) Dispositif expérimental

Il s'agit d'analyser la tache diffuse qui entoure la trace du rayon direct et couvre un domaine en général fort petit ($2\theta < 5°$), pour cela il faut piéger le rayon direct et faire en sorte que l'ombre portée par le piège à rayons X couvre un domaine angulaire très petit ($2\theta < 20'$).

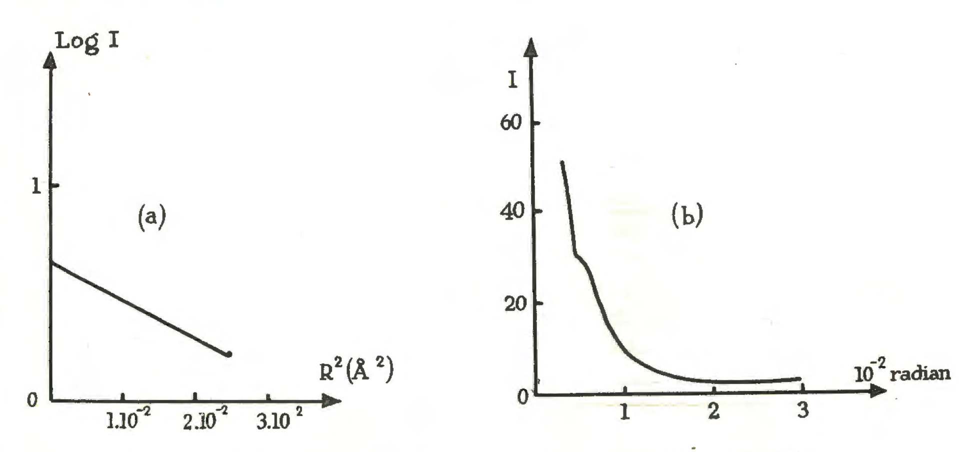


Fig. 98 a.- Tache centrale de la sérum albumine colloïdale d'après Rilland, Kaesberg et Beesmann (1950)
Les intensités sont portées en log (I), les abscisses $R^2 = \left(\frac{2\sin\theta}{\lambda}\right)^2$ en $\frac{1}{Å^2}$

Fig. 98 b.- Tache centrale de l'hémocyanine en solution d'après Kratky, Sékora et Friedrich-Freske (1946).
Intensité en fonction de l'angle 2θ (en radians).

C'est la raison pour laquelle on emploie un monochromateur courbe. Le monochromateur ne sert pas tellement à rendre monochromatique le faisceau (bien que cela soit un avantage évident) qu'à focaliser le faisceau direct après passage à travers l'échantillon.

Le piège, aussi étroit que possible, est placé sur le foyer ainsi obtenu et à une distance aussi faible que possible de la plaque.

La méthode peut être perfectionnée au moyen d'un double monochromateur.

Le deuxième monochromateur a d'abord pour but d'éliminer les radiations diffusées par le premier monochromateur qui forment un halo parasite autour du foyer. En le croisant avec le premier on peut obtenir une focalisation ponctuelle et non plus linéaire.

Une précaution supplémentaire est d'entretenir un vide suffisant entre l'échantillon et la plaque pour éviter la diffusion du faisceau direct par l'air situé sur son trajet.

b) Considérations théoriques

Nous avons vu que les taches pqr cessent d'être ponctuelles dès que le grain cristallin est suffisamment petit (voir annexe IV); ce qui est vrai pour n'importe quelle tache pqr est également vrai pour la "tache" ooo.

c) Avantages

Or cette tache présente sur les autres de grands avantages. Elle est très intense par rapport aux autres :

Les mesures photométriques des intensités diffusées au voisinage de la tache ooo seront plus faciles et plus précises. Le coefficient LP (voir p. 122) qui relie l'intensité observée à la valeur $|F(R)|^2$, est énorme au voisinage de R = o, circonstance très favorable pour un calcul précis de $|F(R)|^2$: Les renseignements que l'on pourra tirer de la fonction $|F(R)|^2$ seront donc beaucoup plus précis que ceux que l'on obtiendrait par l'analyse de l'étalement d'une tache quelconque.

Bien entendu, il ne s'agit pas, lorsque le grain est de l'ordre de grandeur d'une fraction de μ, d'un diagramme de cristal unique, mais généralement d'un diagramme de poudre. Nous avons vu qu'alors chaque tache pqr engendre, dans le domaine réciproque, une couche sphérique épaissie, dont la coupe radiale peut être rétablie à partir de la courbe photométrique du profil transversal de la raie pqr du diagramme de Debye-Scherrer (voir p. 216). Mais pour passer de ce profil $|F(X)|^2$ aux valeurs statistiques des dimensions des grains, plusieurs défauts se présentaient, dus à l'astigmatisme (l'image d'une source ponctuelle n'est pas un point, le spot explorateur de l'image n'est pas sans dimension), à l'achromatisme (l'image due à la radiation $K\alpha$ n'est pas confondue avec celle due à la radiation $\lambda_{K\alpha}+\varepsilon$), aux défauts de périodicité (la maille n'est pas rigoureusement constante dans les petits grains, à cause de l'action déformante des surfaces).

Les défauts de stigmatisme ne seront pas davantage corrigés dans la tache centrale.

Par contre, les défauts de périodicité, les défauts d'achromatisme, sont d'autant plus importants que R est grand; ils deviennent donc négligeables autour de la tache ooo, pour laquelle $R \simeq o$.

d) Inconvénients

Les renseignements que nous pouvons attendre de l'étude de la tache centrale sont d'un caractère plus général que ceux que l'on peut tirer de l'étude du profil des différents anneaux.

De ces profils on peut déduire les valeurs des fréquences des dimensions des grains suivant la normale aux plans (pqr) - (voir p. 218) - et, par là, accéder à la forme moyenne des particules. Mais, pendant que, dans la figure réciproque d'une poudre, les taches pqr engendrent des sphères, la tache ooo tourne sur elle-même et engendre, quelle que soit sa forme, une fonction $|F(R)|^2$ sphérique. On ne pourra donc rien en déduire sur la forme des grains : les données de la diffusion centrale ne peuvent apporter que des renseignements statistiques globaux sur les dimensions des grains, sans aucune référence aux directions cristallographiques (dimensions moyennes d'un grain tournant).

Mais le plus grave défaut de la méthode de diffusion aux petits angles vient de l'obligation où l'on est, de masquer le faisceau transmis direct, ce qui interdit d'en étudier la partie centrale. Le piège à rayons X, si étroit qu'il soit ($2\theta > 10'$), masque la partie centrale de la courbe $|F(R)|^2$ (comprise entre $R = o$ et $R \simeq \frac{1}{\lambda} 2\ 10^{-3}$).

Or dans cette partie de la courbe s'inscrivent en particulier les fréquences des grains dont les dimensions sont de l'ordre de $\frac{\lambda}{2} 10^3$ et au-dessus (770 Å pour λ Cu $K\alpha$). Pour étudier des grains dont les dimensions sont de l'ordre de plusieurs dixièmes de μ, il nous faudra utiliser une radiation X de plus grande longueur d'onde

(par exemple $\lambda_{A\ell K\alpha} = 8,32$ Å), avec tous les inconvénients que comportent les rayons X "mous".

La tache sphérique centrale est tout à fait comparable, à l'échelle près, aux diagrammes de diffusion des liquides ou des gaz, mais ses dimensions sont une centaine de fois plus réduites. Les caractères qu'elle analyse sont donc, en dimensions, une centaine de fois plus grands. A l'atome ou à la molécule gazeuse correspondent les grains ou particules dont l'ordre de grandeur en volume est de l'ordre de 10^6 fois celui d'un atome ou d'une molécule.

Dans le cas où l'échantillon examiné est une suspension de particules, l'analogie est complète avec un gaz, car les particules sont disposées en désordre et à des distances relativement grandes les unes des autres.

La courbe $|F(R)|^2$ est comparable à la courbe $\sum_j A_j^2(R)$ des gaz. La transformée de Fourier de la courbe $|F(R)|^2$ donne donc directement la fonction

$$f(r)^{*2} = k \int_0^\infty R^2 \; |F(R)|^2 \; \frac{\sin 2\pi r R}{2\pi r R} dR$$

$f(r)^{*2}$ représente quelque chose qui s'apparente au carré de convolution de la densité électronique a (r) d'un atome. Ici il ne s'agit plus de densité électronique mais de densité de la particule tournante moyenne, chaque particule étant supposée de densité égale à l'unité.

Dans beaucoup de cas $|F(R)|^2$ semble affecter la forme d'une gaussienne, ce dont on peut se rendre compte sur la représentation log $|F(R)|^2$ en fonction de R^2 (ce doit être une droite de pente $-\frac{1}{2\Sigma^2}$, Σ étant l'écart quadratique de la gaussienne). $f(r)^{*2}$ est donc une gaussienne dont l'écart quadratique est $\sigma = \frac{1}{2\pi\Sigma}$ (fig. 98).

σ représente la valeur quadratique moyenne des dimensions des particules. Guinier définit le rayon de gyration de la particule moyenne : $R_o = \sigma \sqrt{\frac{3}{2}}$.

En général le cas n'est pas si simple : les "particules" dans une poudre, se touchent et la "texture" ressemble à une "structure" liquide. De même que l'intensité diffusée par un liquide fluctue autour de la valeur moyenne $\sum_j A_j^2(R)$, de même l'intensité diffusée par une poudre colloïdale fluctue autour de sa valeur moyenne $|F(R)|^2$.

Il est assez difficile de déterminer à la fois les dimensions du "grain moyen tournant" et la fonction de partition des grains.

Le cas sera facilement résolu si, par exemple, l'on peut assimiler $|F(R)|^2$ à une courbe de Gauss.

REMARQUE : C'est là un désavantage de la méthode de diffusion centrale sur la méthode basée sur la mesure des profils des raies pqr du diagramme Debye-Scherrer. Dans ce dernier cas, la fonction de partition des grains ne joue aucune influence et les profils des raies ne dépendent que de la forme et des dimensions des grains. Si ces données peuvent être convenablement précisées sur le diagramme de Debye-Scherrer, la méthode de la diffusion centrale nous donnera la fonction de partition des grains : les deux méthodes combinées peuvent nous servir pour étudier la "texture" des gels par exemple.

La méthode de la diffusion centrale permet aussi de déterminer les premiers stades de la "précipitation solide" dans les solutions solides (voir livre II). Dans ce cas les germes de précipitation sont suffisamment distants les uns des autres pour que l'on puisse envisager que leur distribution est du type gazeux.

Dans le cas des fibres et des poudres orientées, la diffusion centrale résulte, non plus de la libre rotation de la tache réciproque autour de ooo, mais de son oscillation plus ou moins étroite autour de l'axe de fibre : la tache centrale est anisotrope; l'allongement des cristallites étant dans la direction de la fibre, la tache centrale s'allonge perpendiculairement à cette direction. Théoriquement on peut déduire de sa forme : les dimensions moyennes des cristallites et l'amplitude de l'oscillation.

ANNEXE VII

MÉTHODE DU CRISTAL IMMOBILE DIAGRAMMES DE LAUË

La méthode de Laüe a un intérêt historique. C'est par cette méthode que l'on a réalisé la première expérience de diffraction des rayons X par les cristaux (Friedrich et Knipping 1912). Son intérêt pratique est plus limité que celui des autres techniques (de Debye, de cristal tournant); cependant elle est utilisée couramment pour déterminer avec précision les orientations cristallographiques.

La loi de Bragg : $2\, d_{pqr} \sin\theta = \lambda$, nous montre que si, avec un cristal immobile, nous voulons obtenir des taches de diffraction, il faut disposer d'un spectre continu de longueurs d'ondes. En effet, le cristal étant immobile, les valeurs de $\sin\theta$ pour chaque plan (pqr) sont arrêtées et par conséquent, puisque θ n'est pas variable, il faut que λ le soit.

On utilise donc le spectre entier des rayons X, tel qu'il est émis par l'anticathode. C'est ce que l'on appelle quelquefois le rayonnement "blanc".

Le cristal est disposé sur le trajet d'un pinceau de rayons non monochromatisés définis par un collimateur. On oriente le cristal de façon que le pinceau le traverse parallèlement à une direction cristallographique importante, en général un axe de symétrie.

Les taches de diffractions sont photographiées sur une plaque perpendiculaire au faisceau direct et située à une distance parfaitement connue du cristal. Le faisceau direct est arrêté par un piège (généralement une simple pastille de plomb collée sur le papier noir qui protège la plaque de la lumière) (fig. 100).

Le cliché se présente sous forme de taches disposées sur les noeuds d'un "réseau" d'ellipses entrecroisées. Celles-ci sont dispo-

sées suivant la symétrie de l'axe cristallin (ou du plan de symétrie) parallèle au pinceau des rayons directs (fig. 99).

Considérons la sphère d'Ewald de rayon Ro. Nous devrions construire le réseau réciproque du cristal à l'échelle $R_o\lambda$ (voir p. 101); mais cela nous est impossible parce que le rayonnement n'est pas monochromatique et que, par conséquent, λ est indéterminé. Construisons le réseau à une échelle quelconque; lorsque nous faisons varier λ, l'échelle varie et chaque nœud réciproque pqr se déplace sur la droite qui joint le nœud pqr à l'origine ooo : il décrit la rangée réciproque [[pqr]] .

La tache de diffraction due aux plans (pqr) du cristal sera déterminée en position par l'intersection de la rangée [[pqr]] avec la sphère d'Ewald. En effet on aura alors réalisé, pour une longueur d'onde λ_{pqr}, la condition de Bragg :

$$2\ R_o \sin\theta = R_o \lambda_{pqr} . N_{pqr}$$

ou

$$\frac{2 \sin\theta}{\lambda_{pqr}} = N_{pqr} = \frac{1}{d_{pqr}}$$

On fera ici deux remarques ·

1°) Les différents ordres de réflexion sur les plans (pqr) correspondent aux nœuds successifs sur la même rangée réciproque [[pqr]] , donc à la même position de la tache sur la sphère ; si la réflexion de premier ordre concerne la radiation λ_{pqr}, la réflexion de second ordre (correspondant à 2 N_{pqr}) concerne la radiation $\frac{1}{2}\lambda_{pqr}$, etc...: les taches des différents ordres du plan

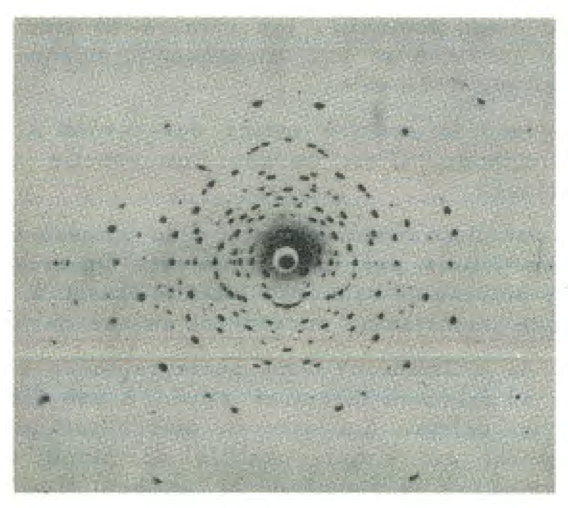


Fig. 99.- Diagramme de Laüe

Symétrie monoclinique : un seul plan de symétrie.

(pqr) sont donc superposées : la notation de la tache est pqr, mais comme cette tache est composite son intensité ne correspond pas à $|F(pqr)|^2$.

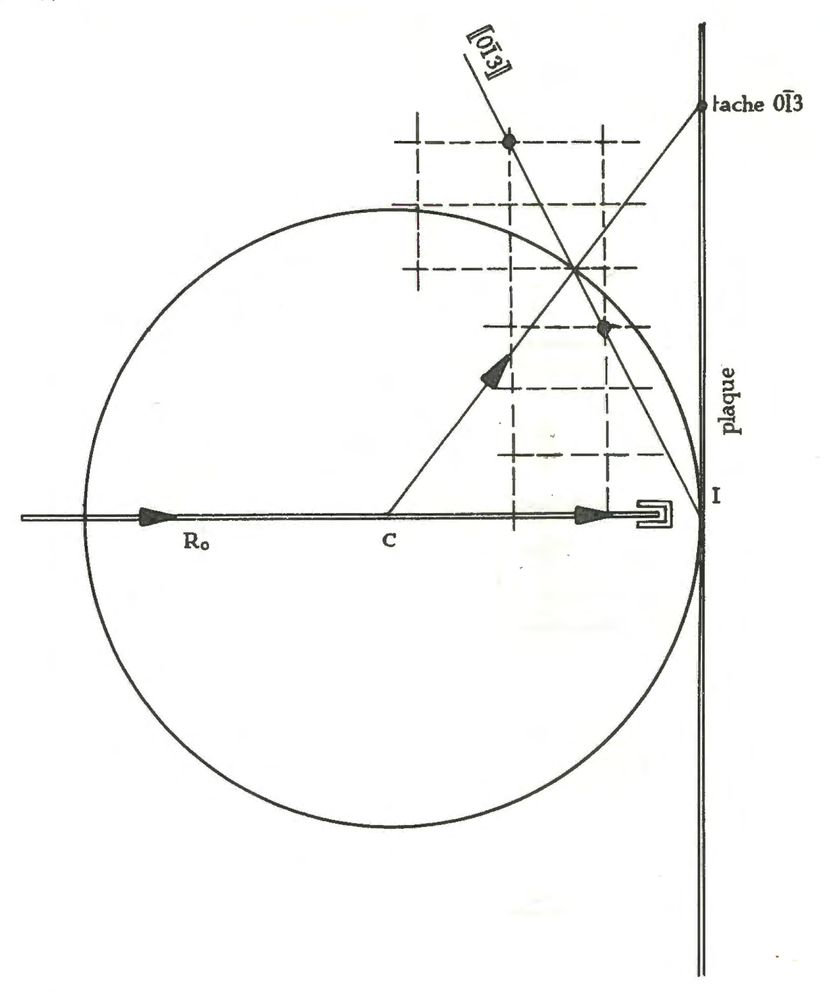


Fig. 100.- Sphère d'Ewald de rayon Ro constant, le réseau en pointillé a servi à déterminer l'orientation de la rangée [[0$\bar{1}$3]] . Construction de la tache 0$\bar{1}$3.

2°) D'ailleurs, il serait peu facile de déterminer l'échelle d'intensité à laquelle est faite cette mesure : elle dépend de l'intensité de la radiation λ_{pqr} dans le spectre du rayonnement total; celle-ci varie d'une façon continue (spectre continu) sauf au niveau des raies d'émission de l'anticathode. De plus la sensibilité de la plaque photographique dépend de la longueur d'onde.

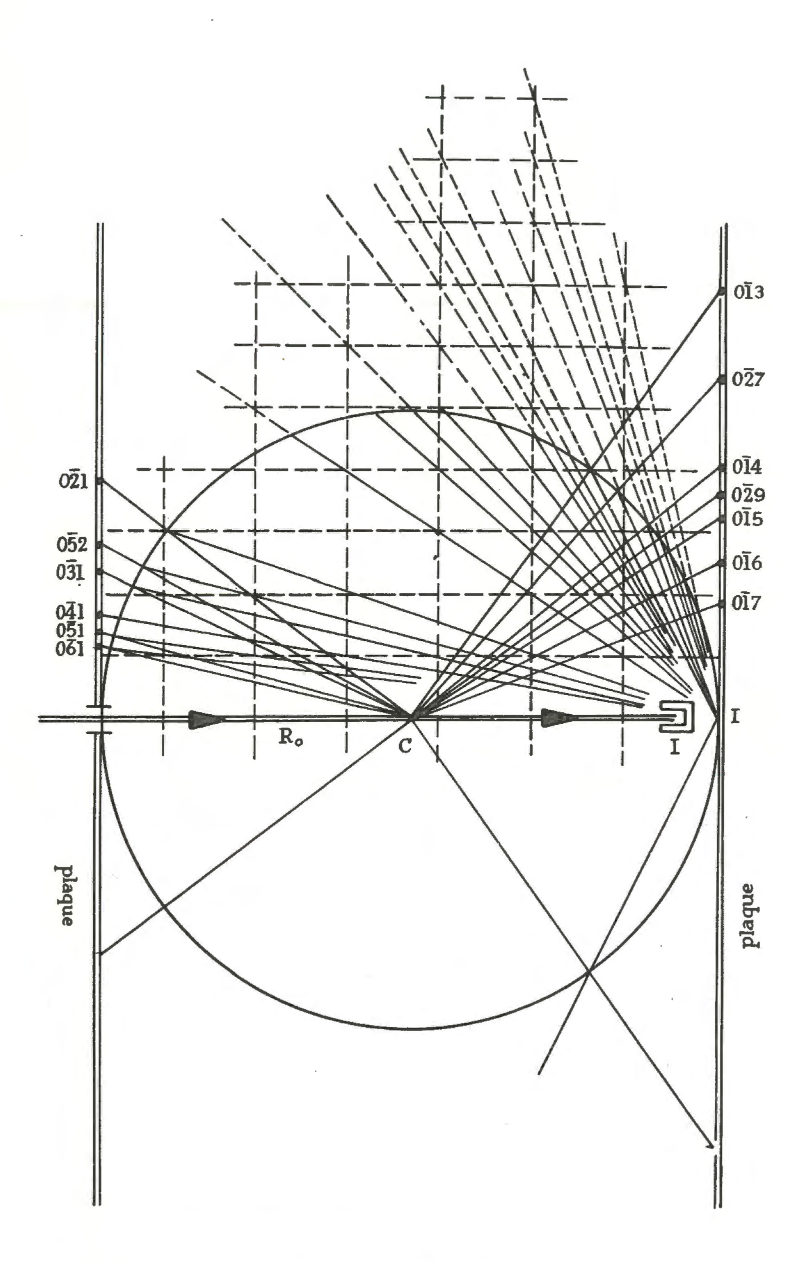


Fig. 101.- Sphère d'Ewald de rayon Ro constant. Construction de quelques taches okl correspondant au plan réciproque ⟦100⟧$_o$ (parallèle au plan de la figure).

a) Détermination des longueurs d'onde réfléchies

Représentons le réseau réciproque à l'échelle R_o (donc pour $\lambda = 1$ Å). Il nous faut donc supposer qu'à chaque longueur d'onde, effectivement présente dans le spectre de l'anticathode, correspond une sphère d'Ewald; celle-ci passe obligatoirement par I.

Prenons une rangée ⟦pqr⟧ , et les nœuds successifs pqr, 2p 2q 2r, ...

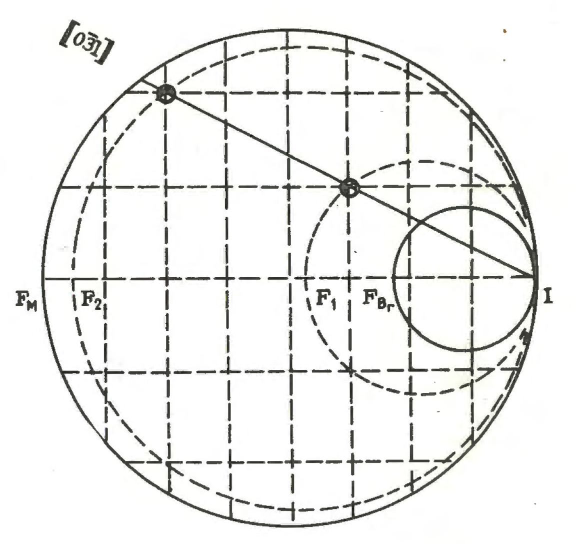


Fig. 102.- Réseau réciproque à l'échelle Ro. 1, sphères d'Ewald correspondant aux diffractions 0$\bar{3}$1, 0$\bar{6}$2 et sphères d'Ewald-limites (en traits pleins).

La réflexion de premier ordre se produit lorsque le nœud pqr se trouve sur la sphère dont le diamètre est : IF_1 : $IF_1 = \frac{2\,R_o}{\lambda_1}$.

La fréquence de la radiation réfléchie au 1er ordre par les plans (pqr) est proportionnelle à IF_1:

$$\nu_1 = \frac{C}{\lambda_1} = \frac{C}{2\,R_o}\,IF_1$$

La fréquence de la radiation réfléchie au 2e ordre par les plans (pqr) est 2 fois plus forte :

$$\nu_2 = \frac{C}{\lambda_2} = \frac{C}{2\,R_o}\,IF_2 \quad \text{etc...}$$

La sensibilité de l'émulsion photographique dépend de la longueur d'onde : faible pour les grandes longueurs d'onde elle s'accroît

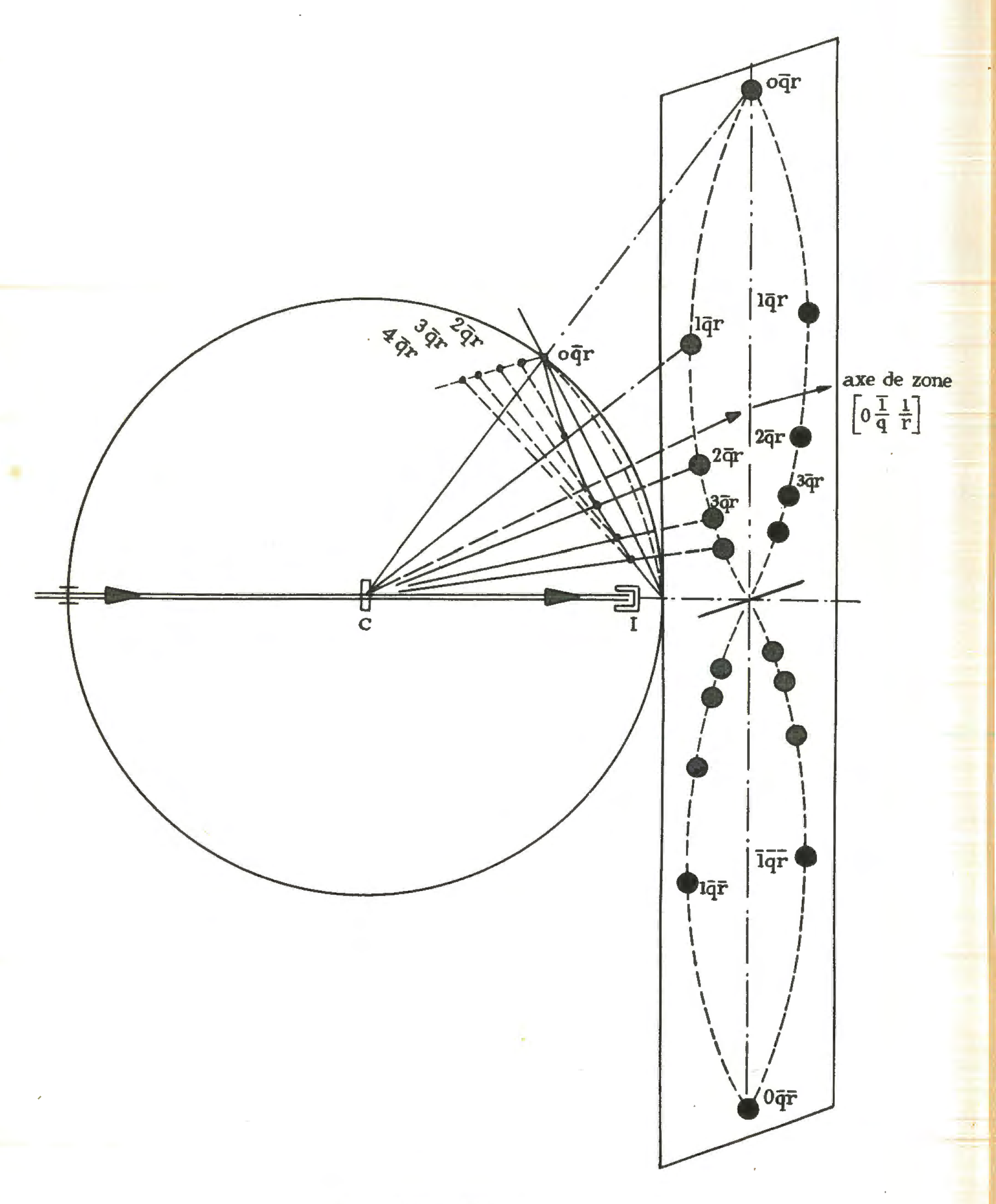


Fig. 103.- Ellipse de zone.

Les nœuds réciproques 1q̄r, 2q̄r, 3q̄r etc. sont situés sur une rangée dans le plan réciproque $\left(\left(0\,\frac{\bar{1}}{q}\,\frac{1}{r}\right)\right)$ ce plan coupe la sphère d'Ewald suivant un petit cercle qui se projette sur la plaque suivant une ellipse.

brusquement pour λ = 0,918 Å puis un nouvel accroissement pour λ = 0,485 Å (1). D'autre part la longueur d'onde la plus faible émise par l'anticathode est $\lambda_m = \frac{12340}{V}$ (pour V = 50 000 V, λ_m = 0,247 Å).

Il s'ensuit que les taches du diagramme de Laüe sont celles qui correspondent aux seuls nœuds compris à l'intérieur de la sphère passant par I et de rayon : $IF_{max} = \frac{2\,R_o}{0,247} = 8,097\,R_o$ et les seules intenses sont celles qui sont à l'extérieur de la sphère $IF_{Br} = 2,178\,R_o$.

Les seules réflexions visibles sont donc celles qui correspondent aux nœuds compris entre les deux sphères. On voit que les longueurs d'onde réfléchies (au premier ordre) par les différents plans réticulaires vont en décroissant du centre du diagramme vers la périphérie.

b) Ellipses de zones

Revenons à la figure 100. On voit que les rangées [pqr] qui sont contenues dans le même plan réciproque ((hkℓ)) passant par l'origine, coupent la sphère d'Ewald sur le petit cercle d'intersection de ce plan et de la sphère.

Les rangées [pqr] sont normales aux plans (pqr) du cristal. Le plan ((hkℓ)) est normal à la rangée [hkℓ] du cristal tous les plans (pqr) sont donc parallèles à [hkℓ] . Ils constituent la "zone" d'axe [hkℓ] (2).

Les rayons diffractés par les plans (pqr) sont donc des génératrices du cône d'axe [hkℓ] , qui s'appuie sur le petit cercle. L'intersection de ce cône avec la plaque photographique est une ellipse : les taches de Laüe des plans de la zone [hkℓ] sont donc sur cette ellipse.

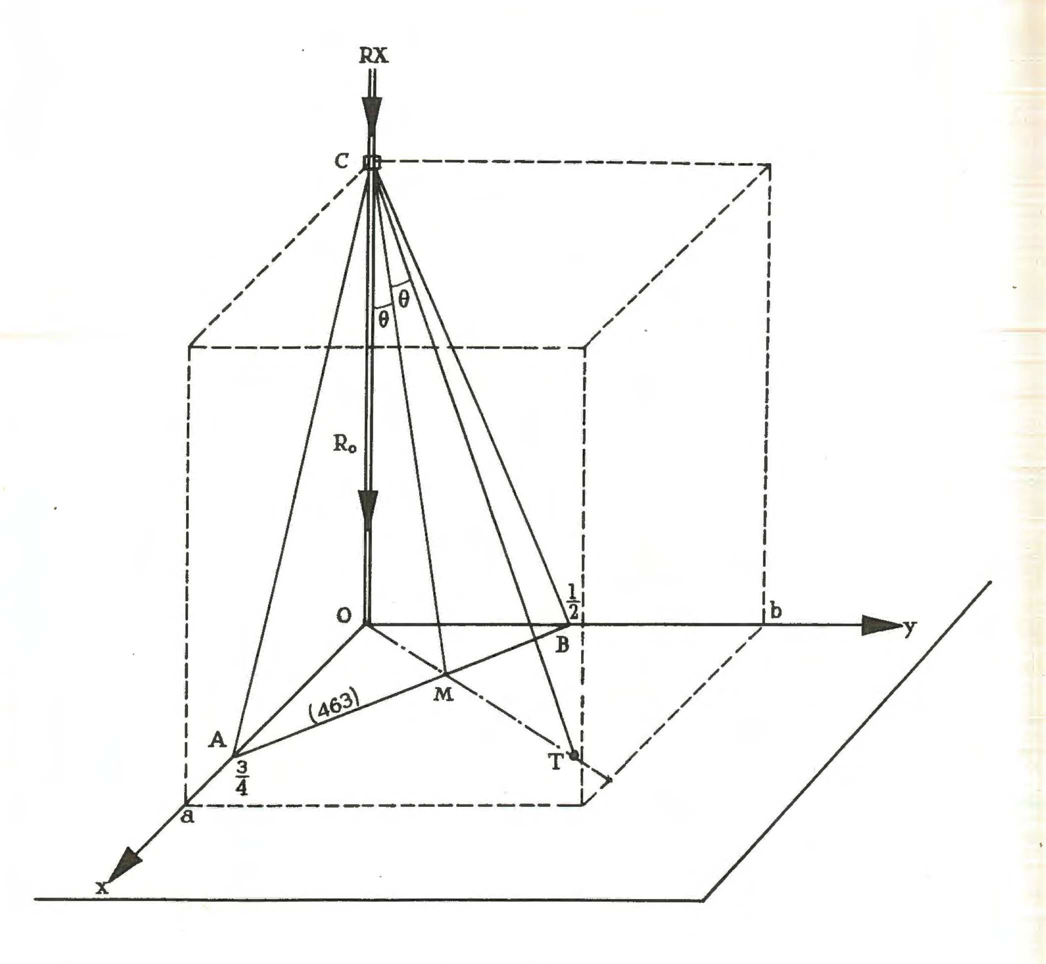
A chaque ellipse correspond une zone du réseau cristallin. L'axe de la zone CA coupe la plaque sur le grand axe de l'ellipse à la distance ℓ_1 du centre, $\ell_1 = \sqrt{R_o^2 + \ell_2^2} - R_o$, où ℓ_2 est le grand axe de l'ellipse.

---

(1) Discontinuité d'absorption du Brome, et discontinuité d'absorption de l'argent.

(2) On appelle "zone" l'ensemble de plans réticulaires ou de faces cristallines qui sont parallèles à une même direction (ou axe de la zone). 2 plans d'une même zone ont pour intersection une droite parallèle à l'axe de la zone. Leurs indices (pqr) doivent satisfaire à la relation :

hp + kp + ℓr = 0. (voir livre I)



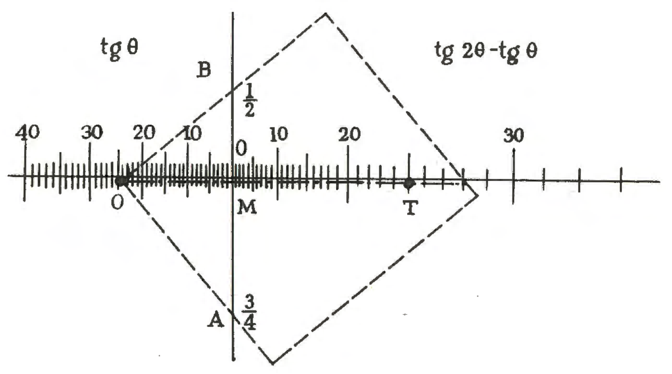


Fig. 104.- Indexation des taches. Réglette de Mauguin.

c) Indexation des taches

Considérons un cristal orthorhombique orienté de façon que les rayons directs soient parallèles à la direction z (= [001]). La plaque est située à la distance R_o. Considérons une tache T et le plan réflecteur qui lui correspond, (pqr).

Nous pouvons tracer sur la plaque deux axes parallèles aux directions x et y, et porter sur ces axes les longueurs a et b telles que :

$$\frac{a}{a_o} = \frac{b}{b_o} = \frac{R_o}{c_o}$$

$a_o = n_{100}$, $b_o = n_{010}$, $c_o = n_{001}$ sont les paramètres de la maille.

Ainsi le parallélépipède construit sur les 3 vecteurs a b R_o est semblable à la maille cristalline.

Le plan (p q r) coupe les axes x et y aux points A et B, et la définition des indices de Miller p q r, nous fait écrire :

$$\frac{OA}{R_o} = \frac{\frac{1}{p}a}{\frac{1}{r}R_o} = \frac{r}{p}\frac{a}{R_o} \qquad \frac{r}{p} = \frac{OA}{a}$$

$$\frac{OB}{R_o} = \frac{r\,b_1}{q\,R_o} \qquad \frac{r}{q} = \frac{OB}{b}$$

Il ne reste plus qu'à déterminer le nombre r entier qui correspond à ces rapports (p et q étant entiers aussi.)

Sur le diagramme de Laüe, il nous est facile de déterminer les directions x et y et de porter les valeurs a et b. Il nous reste à construire les traces A B du plan (p q r) sur ces deux axes.

On remarquera que $OM = R_o \operatorname{tg} \theta$ et $OT = R_o \operatorname{tg} 2\theta$

par conséquent, $MT = R_o (\operatorname{tg} 2\theta - \operatorname{tg} \theta)$

La perpendiculaire à OT, passant par M, détermine les points A et B.

Il faut donc placer M sur OT.

On se sert de la reglette de Mauguin : celle-ci comporte une origine M à partir de laquelle on marque, d'un côté les valeurs de $\operatorname{tg} \theta = 0,05;\ 0,1;\ 0,15; \ldots$ et de l'autre les valeurs correspondantes de $\operatorname{tg} 2\theta - \operatorname{tg}\theta$.

Le point M sera en place lorsque, la reglette étant superposée à la droite OT, le centre O et la tache T seront sur les gradua-

tions de même numéro, 0 sur la $\frac{1}{2}$ reglette en $\text{tg}\,\theta$, T sur la demi-reglette en ($\text{tg}\,2\theta - \text{tg}\,\theta$).

REMARQUE : 1°) Il suffit d'indexer 2 taches d'une ellipse pour connaître l'axe de zone de l'ellipse : en effet

le système : $p_1 h + q_1 k + r_1 \ell = 0$

$p_2 h + q_2 k + r_2 \ell = 0$

traduit que les taches $p_1\,q_1\,r_1$ et $p_2\,q_2\,r_2$ sont sur la zone $[hk\ell]$. La solution de ce système est :

$$h = \begin{vmatrix} q_1 & r_1 \\ q_2 & r_2 \end{vmatrix} \qquad k = \begin{vmatrix} r_1 & p_1 \\ r_2 & p_2 \end{vmatrix} \qquad \ell = \begin{vmatrix} h_1 & q_1 \\ h_2 & q_2 \end{vmatrix}$$

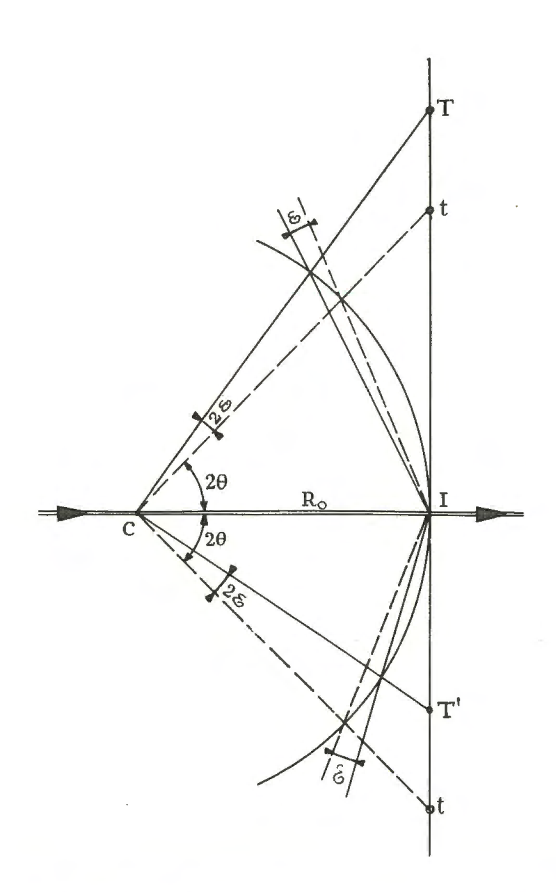


Fig. 105.- Effet d'une désorientation ε sur la symétrie des taches.

2°) On peut prévoir alors les indices des autres taches en zone sur l'ellipse : elles doivent réaliser $p_3 h + q_3 k + r_3 \ell = 0$.

De plus elles se trouvent aux nœuds de croisement de 2 ellipses, $[h\,k\,\ell]$ et $[h'\,k'\,\ell']$; il faut donc que $p_3 h' + q_3 k' + r_3 \ell' = 0$.

Ces 2 relations sont satisfaites si :

$$p_3 = \begin{vmatrix} k & \ell \\ k' & \ell' \end{vmatrix} \qquad q_3 = \begin{vmatrix} \ell & h \\ \ell' & h' \end{vmatrix} \qquad r_3 = \begin{vmatrix} h & k \\ h' & k' \end{vmatrix}$$

On se sert des clichés de Laüe pour obtenir une orientation rigoureuse du cristal, par rapport à un axe de symétrie.

Il faut pour cela que le collimateur définisse un pinceau de rayons X aussi parfaitement parallèle que possible. Le but est d'orienter l'axe de symétrie du cristal de façon qu'il soit rigoureusement parallèle à cet axe.

Le cliché doit être alors rigoureusement symétrique par rapport à la trace des rayons directs.

La figure 105 nous donne l'effet d'une légère désorientation de l'axe de symétrie. On voit qu'une dissymétrie apparait entre 2 taches symétriques (pqr) et $(\bar{p}\,\bar{q}\,\bar{r})$: au lieu de se trouver à la distance $R_o\,\text{tg}\,2\theta$,

L'une se trouve à la distance $R_o \dfrac{\text{tg}\,2\theta - \text{tg}\,2\varepsilon}{1 + 2\varepsilon\ \text{tg}\,2\theta}$,

L'autre à la distance $R_o \dfrac{\text{tg}\,2\theta + \text{tg}\,2\varepsilon}{1 + 2\varepsilon\ \text{tg}\,2\theta}$

Ainsi si $2\theta \simeq 30°$ et R = 10 cm, $\varepsilon = 15'$, les distances des 2 taches au centre ne sont plus égales, mais diffèrent de 1 mm.

Cette différence permet d'évaluer ε et de le corriger.

Lorsque le cristal est trop épais ou trop absorbant on utilise, pour l'orienter, les diagrammes de Laüe en retour.(fig. 101).

A

B

C

D

TABLE DES MATIÈRES

ANALYSE MATHÉMATIQUE DES SPECTRES DES RÉSEAUX

Deuxième Partie

APPLICATIONS DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X
METHODES DE CRISTAL TOURNANT
DETERMINATION DES STRUCTURES CRISTALLINES

Troisième Partie

APPLICATIONS DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X METHODES DE POUDRES

Composition - Impression
par les procédés
" TYME OFFSET "

ACHEVÉ D'IMPRIMER
LE 28 AVRIL 1961
SUR LES PRESSES
DE J. & R. SENNAC
54, Fbg Montmartre, 54
PARIS (9e)

N° d'imprimeur 10 065
N° d'éditeur 1 007

IMPRIMÉ EN FRANCE

Cours de Cristallographie - Livre III 1re Partie Radiocristallographie Théorique. - 1961